



Facultat de Ciències

Secció de Ciències Ambientals

Estudi exploratori per a la reconstrucció de temperatures  
de l'aigua i de l'aire en la conca central del llac  
Baikal(Sibèria) en els últims 40.000 anys

Projecte de final de carrera

Autor: Nereo Cuesta Abil

Director: Antoni Rosell-Melé

Data: 17 de març de 2009







## **AGRAÏMENTS**



A l'Antoni Rosell, per donar-me l'opció de realitzar aquest projecte.

A la Marina Escala i Susanne Fietz, per el seu recolzament en tot moment.

A la meva família, per tot i més.

Al Josep, per ser un gran company.

Als meus amics, per ajudar-me a desconnectar, sempre necessari.









# ÍNDEX



## 1.INTRODUCCIÓ

1.1- El canvi climàtic . . . . .	2
1.2- La Paleoclimatologia. . . . .	3
1.3- Reconstrucció de les temperatures del passat. . . . .	4
1.3.2- Tipus de <i>proxies</i> per a la reconstrucció de temperatures de l'aigua.	
1.3.3- Biomarcadors.	
1.3.3.1- Índex $U_{37}^k$	
1.3.3.2- $TEX_{86}$	
1.3.3.3- BIT	
1.3.3.4- MAAT	
1.4- Clima al Quaternari. . . . .	11
1.5- Zona d'estudi . . . . .	13
1.5.1- Estudi de la sedimentació en el llac Baikal.	
1.6- Objectius. . . . .	16

## 2. METODOLOGIA

2.1- Core VER93-2 st.GC-24. . . . .	20
2.2- Materials	
2.2.1- Material utilitzat al laboratori. . . . .	21
2.2.2- Aparells utilitzats en la preparació i anàlisi de les mostres. . . .	22
2.2.3- Solvents emprats. . . . .	23
2.3- Preparació i neteja del material. . . . .	25

2.4- Preparació de les mostres. . . . .	25
2.4.1- Eliminació de l'aigua present en la mostra. . . . .	26
2.4.2- Trituració i pesada de la mostra. . . . .	26
2.4.3- Extracció de la matèria orgànica. . . . .	26
2.4.4- Columnació. . . . .	27
2.4.6- Filtració de les mostres. . . . .	27
2.5- Anàlisi de les mostres. . . . .	28
2.5.1- Funcionament de l'HPLC. . . . .	28
2.5.2- Atmospheric pressure chemical ionization (APCI). . . . .	29
2.5.3- L' espectròmetre de masses (MS) . . . . .	30
2.5.4- Integració de les mostres. . . . .	31
2.5.5- Càlcul del rang lineal. . . . .	32
2.5.6- LOD/LOQ. . . . .	32
2.5.7- Precisió i reproductibilitat. . . . .	33
3. RESULTATS	
3.1- Extrapolació de l'edat. . . . .	38
3.2- TEX <sub>86</sub> . . . . .	39
3.3 – BIT . . . . .	40
3.4- MAAT . . . . .	42
4.DISCUSSIÓ	
4.1- TEX <sub>86</sub> . . . . .	46
4.2- BIT . . . . .	50
4.3- MAAT. . . . .	52
4.4- Comparació dels valors obtinguts de LST amb els del MAAT. . . . .	54
4.5- Comparació dels valors obtinguts en la LST i el BIT. . . . .	55
5.CONCLUSIONS. . . . .	60
6.PRESSUPOST. . . . .	64
7.PROGRAMACIÓ. . . . .	68
8.ANNEXES. . . . .	78
9.BIBLIOGRAFIA. . . . .	88







# INTRODUCCIÓ



## 1. INTRODUCCIÓ

### 1.1- El canvi climàtic.

El sistema climàtic ha canviat tant a escala global com a escala regional des de finals de l'era pre-industrial i alguns d'aquests canvis poden atribuir-se a les activitats humanes, que tenen una forta influència en l'augment en la concentració a l'atmosfera de gasos d'efecte hivernacle (GEH).(Llebot,1998) L' increment de la presència d'aquests gasos des de finals del segle XIX en l'atmosfera de la Terra, és degut a la sobreexplotació dels combustibles fòssils, a la desforestació de grans boscos i selves, als canvis que s'han produït en l'agricultura i en els usos dels sòl i a la gestió de la gran quantitat de residus que es produeixen en el planeta.

Els gasos d'efecte hivernacle (GEH) tenen la capacitat d'absorbir la radiació d'ona llarga o radiació infraroja emesa per la superfície de la Terra. Són molt estables, és a dir, es degraden i reaccionen amb molta dificultat; per això el seu temps de residència a l'atmosfera pot ser molt llarg. Existeixen diversos tipus de GEH però els més importants són: el diòxid de carboni ( $\text{CO}_2$ ), el vapor d'aigua, el metà ( $\text{CH}_4$ ), l'ozó, l'òxid nitrós i els halocarburs (hidrofluorcarburs (HFCF), perfluorcarburs (PFC), hexafluorur de sofre ( $\text{SF}_6$ )). No tots els GEH contribueixen de la mateixa manera a l'efecte hivernacle. Trobem, per exemple, que els CFCs es troben en menor concentració, però el seu potencial d'absorció de radiació és tan gran, que la seva influència en l'efecte hivernacle pot ésser tant important com la del  $\text{CO}_2$  que es troba en majors quantitats. Dels gasos esmentats el vapor d'aigua és el GEH que prové de fonts naturals, no existeixen fonts antròpiques rellevants que alliberin vapor d'aigua a l'atmosfera, però si l'aire està calent, aquest augmenta la capacitat de retenir humitat, en conseqüència, l' increment de temperatura contribuirà al canvi climàtic.

Però el canvi climàtic no només depèn de l'increment o la disminució dels GEH. El sistema climàtic del planeta està compost per 5 components com són: atmosfera, hidrosfera, litosfera, biosfera i criosfera. La interacció d'aquests components al llarg del temps també ha provocat importants variacions en el clima, degut a que són sistemes oberts que intercanvien matèria i energia entre ells. I és justament el progrés en la comprensió d'aquests intercanvis el que permet progressar en la comprensió i modelització del clima .(Llebot,1998)

La comunitat científica, mitjançant diversos models climàtics i dades paleoclimàtiques, ha evidenciat que l'escalfament produït en l'últim segle es pot associar a les activitats antròpiques. En l'informe presentat l'any 2007 pel Grup Intergovernamental d'Experts sobre el Canvi Climàtic (IPCC) s'evidencia que la temperatura terrestre a escala global, ha sofert un increment destacat i aquest s'ha produït d'una forma força pronunciada de  $0,76 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$  des de l'any 1850 fins al 2005, i es destaca que la diferencia de temperatura que és pot donar entre 1990-2100 pot arribar a estar entre  $1,4^{\circ}\text{C}$  i  $5,8^{\circ}\text{C}$ . S'emfatitza també l'augment de la concentració del  $\text{CO}_2$ , ja que aquest és un dels compostos residuals presents en la crema de combustibles fòssil i matèria orgànica en general. La sobreexplotació d'aquest recurs no renovable, ha incrementat la xifra de la seva concentració de 280 parts per milió de volum (ppmv) abans de l'era pre-industrial a 358 ppm el 1994, i les previsions són que al llarg del segle XXI aquesta xifra segueixi creixent arribant a valors de 540-970 ppmv.

Aquest escalfament global tindrà repercussions en les propietats físiques del sistema climàtic, afectant a la vegada als sistemes biològics i socials. Tot i que aquests canvis no es conèixer a la perfecció, el seus efectes tendeixen a ser més negatius que positius. Els diferents models climàtics creats per l'IPCC preveuen entre d'altres: l'augment de la variabilitat climàtica, amb un increment de la precipitació a escala global, l'augment de la intensitat i duració de les situacions extremes (sequeres, pluges torrencials, ones de calor, inundacions, etc.), el constant retrocés de les glaceres i l'augment del nivell del mar.

Amb tot, encara no s'ha pogut trobar experimentalment un indicador amb el qual les prediccions formulades siguin del tot fiables.

## **1.2- La Paleoclimatologia.**

La paleoclimatologia és l'estudi del clima del passat. Donat que actualment no es possible tornar enrere en el temps, per reconstruir les diferents variacions climàtiques que el planeta ha sofert, la reconstrucció del paleoclima és la manera de conèixer com funciona el dinamisme del sistema climàtic, i quins són els diferents factors que fan que aquest canviï a escala temporal i espacial. Gràcies a aquests estudis podem fer un retrocés en el temps i crear models d'èpoques anàlogues a l'actual i observar quins són els factors que han provocat canvis en el dinamisme del clima. D'aquesta manera es podrà crear models climàtics que ajudin a simular possibles escenaris existents en un futur. L'aplicació d'aquests models es

poden utilitzar, per exemple, per saber quin efecte en el clima pot tenir l'augment de la concentració de CO<sub>2</sub>.

### 1.3- Reconstrucció de les temperatures del passat.

La reconstrucció de climes passats, juntament amb els canvis soferts per aquests, requereix d'un mètode d'anàlisi indirecte com són les *proxies*. Una *proxy* és un indicador mesurable que reconstrueix de forma indirecta paràmetres com la temperatura, salinitat, contingut en nutrients, contingut en oxigen, concentració de CO<sub>2</sub>, velocitat del vent i productivitat (Wefer et al., 1999). Un dels paràmetres més importants que s'utilitzen per a la reconstrucció de canvis climàtics produïts en el passat, és la distribució de temperatures en la superfície dels oceans. Amb el coneixement de les condicions de temperatura en el passat és possible reconstruir els canvis climàtics, la circulació oceànica i la biogeografia (Fischer i Wefer, 1999). Per la reconstrucció de les temperatures de la superfície del mar (Sea Surface Temperatures, SST) i les temperatures de la superfície dels llacs (Lake Surface Temperature, LST) del passat, s'han utilitzat una sèrie de diferents tipus de *proxies* geoquímiques desenvolupades al llarg dels anys. Els isòtops d'oxigen i la ratio d'Mg/Ca en foraminífers planctònics són *proxies* d'ús comú.

#### 1.3.1- Tipus de *proxies* per a la reconstrucció de temperatures de l'aigua

S'han desenvolupat diferents *proxies* per a la reconstrucció de les SST i LST.

Que els microfòssils són testimoni de la temperatura es va reconèixer al començament de l'oceanografia, durant l'expedició CHALLENGER (1872-1875); quan John Murray va trobar una relació directa entre el creixement de foraminífers i la variació de temperatures de l'aigua. En un dels mètodes utilitzats per a la reconstrucció de SST i LST és treballa amb el càlcul de l'abundància de microfòssils. Les diatomees i foraminíferes tenen el seu desenvolupament estretament lligat a la temperatura, és a dir que tenen un rang de temperatures òptima per al seu creixement. Segons l'abundància als sediments de llacs i oceans, d'aquests i altres microfòssils, es pot arribar a determinar la temperatura de l'aigua, en el moment que van ser dipositats. (Wefer et al., 1999)

Un altre mètode utilitzat és l'anàlisi de la concentració d'isòtops d'oxigen en coralls, foraminífers i diatomees. (Fischer i Wefer, 1999). El principi de l'estudi d'isòtops d'oxigen presents en l'organisme dels foraminífers, per exemple, es deu a la relació

entre els dos isòtops de l'oxigen ( $^{16}\text{O}$  i  $^{18}\text{O}$ ) que són incorporats en els organismes en diferents concentracions, depenent de la temperatura i la composició isotòpica de l'aigua que els envolta. L' $^{16}\text{O}$  s'escapa en forma de vapor durant l'evaporació de l'aigua, de manera que la concentració d'aquest isòtop en l'aigua de pluja és menor que en l'aigua de l'oceà. Per altra banda els dipòsits de  $^{18}\text{O}$  presents en els carbonats disminuiran a mesura que augmenti la temperatura. (Williams et al., 1998). La composició d'isòtops d'oxigen en fòssils calcaris depèn de la temperatura de calcificació. (Wefer et al., 1999) A l'hora de fer la reconstrucció de SST en sistemes marins, els organismes estudiats són foraminífers, coralls i mol·luscs, això es deu a que les seves estructures esquelètiques han estat formades amb carbonat càlcic ( $\text{CO}_3^{-2}$ ) i calci ( $\text{Ca}^{2+}$ ). En canvi en aigües lacustres s'estudien les diatomees, aquestes en la seva formació utilitzen silicats que també fan de dipòsit als isòtops de l'oxigen. (Williams et al., 1998)

Els foraminífers han estat utilitzats, en sistemes marins, per a la reconstrucció de paleotemperatures mitjançant el procediment en el que es fa servir la ràtio  $\text{Mg}/\text{Ca}$  en carbonats. En aquesta *proxy* el procés estudiat és la substitució del calci (Ca) per magnesi (Mg), que ens indica un augment de les temperatures. Però cal tenir en compte que un augment de temperatures no és l'única causa de la variació de les concentracions de Ca i Mg que també influeix la disponibilitat lumínica, disponibilitat de nutrients, etc. (Wefer et al., 1999)

Els fòssils moleculars (biomarcadors) també han proporcionat una eina molt útil per a la informació paleoclimàtica en les darreres dècades. De particular importància ha estat el descobriment de la aplicació dels biomarcadors, com a tècnica per determinar la SST (P.Sachs et al, 2000)

### 1.3.3- BIOMARCADORS.

#### 1.3.3.1- Índex $U_{37}^k$

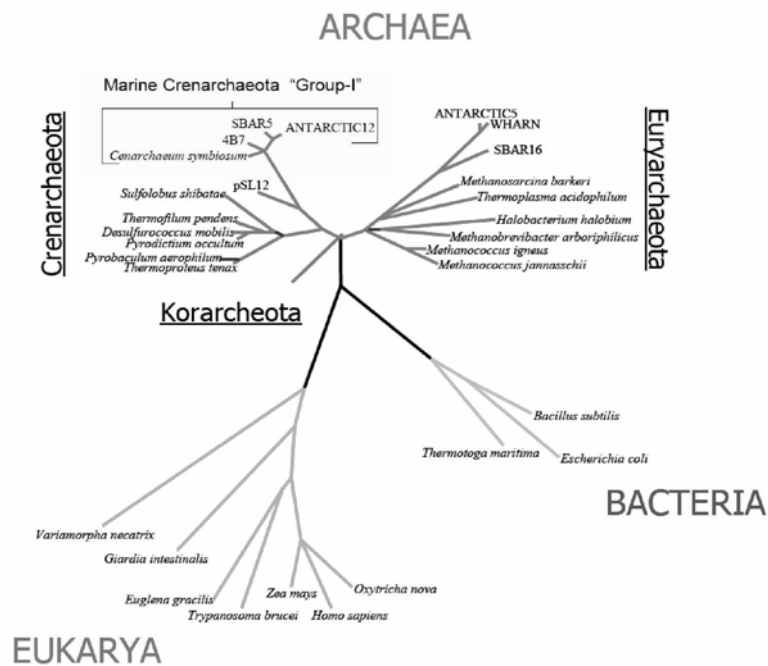
L'índex  $U_{37}^k$  es basa en l'estudi de les alquenones. Les alquenones són components orgànics molt resistents, produïts pel fitoplàncton. Les alquenones tenen en la seva composició cadenes  $C_{37}$ ,  $C_{38}$  i  $C_{39}$  amb dobles i triples enllaços. La proporció de di- i tri- insaturats de  $C_{37}$  en les alquenones canvia en funció de la temperatura. Així, determinant la proporció que hi ha en els sediments es pot estimar la variació de la temperatura en l'hàbitat dels productors d'alquenones els coccolitofòrids, com per exemple *Emiliania huxleyi*. A temperatures més altes es produeixen més molècules tri-insaturades. (Wefer et al., 1999)

La fórmula del  $U_{37}^k$  és (Prahl et al., 1989) :  $U_{37}^k = (C_{37:2}) / (C_{37:2} + C_{37:3})$

On 37:2 i 37:3 són les alquenones  $C_{37}$  di- i tri- insaturades.

#### 1.3.3.2- TEX<sub>86</sub>

Recentment s'ha presentat una nova proxy geoquímica de temperatura, el TEX<sub>86</sub> (86 carbon TetraEther index) (Schouten et al., 2002). Aquesta proxy es basa en el nombre d'anells de ciclopentà que trobem en els glicerol dialquil glicerol tetraether (GDGTs), els quals són lípids situats a la membrana lipídica dels crenarqueotes marins. La proporció d'aquests anells varia segons la temperatura. Els crenarqueotes marins pertanyen al domini Arquea. El grup Arqueas fins fa poc havia estat classificat dintre dels bacteris extremofílics, ja que es pensava que només habitaven en nínxols ecològics caracteritzats per les condicions extremes com són: altes temperatures, alta salinitat i l'anòxia. Però posteriorment, estudis ecològics realitzats utilitzant DNAr 16s i l'anàlisi de lípids, van demostrar que el grup Arquea està molt estès i és abundant també, en ambients temperats, oceans oberts i grans llacs. (e.g. Fuhrman et al., 1992, Powers et al., 2004).



**Fig. 1-** Arbre de la vida basat en DNAr mostrant els tres dominis de la vida. Arquea està dividida en els seus tres fílums, incloent el Grup I marí.FONT: DeLong et al., 1998

Un dels tres principals grups que formen part del grup Arquea és el fílum de les crenarqueotes, caracteritzat per tenir una gran abundància ecològica ( DeLong et al., 1998). Estudis biològics marins han demostrat que els crenarqueotes es distribueixen en un ampli rang de profunditats, i es troben tant a la zona fòtica com a l'afòtica; a més aquest grup representa el 20% del plàncton present en els oceans de tot el món. (Karner et al.,2001 ;Schouten et al.,2004).

Els lípids que es troben a la membrana dels crenarqueotes estan formats per glicerol dialquil dièters , i glicerol dialquil glicerol tetraèter (GDGTs). Un del GDGTs, que es troba en els crenarqueotes, que no són termofílics, conté quatre anells de ciclopentà i un anell de ciclohexà. Aquest s'anomena crenarqueol.( Fig.1) Els lípids de la membrana crenarqueota han estat detectats en sediments de més de 112 milions d'anys (Kuypers et al.,2001). Anteriorment es creia que aquests GDGT's només estaven presents en crenarqueotes marins, però recentment s'ha comprovat que estan presents també en sistemes lacustres. (Powers et al.,2004)

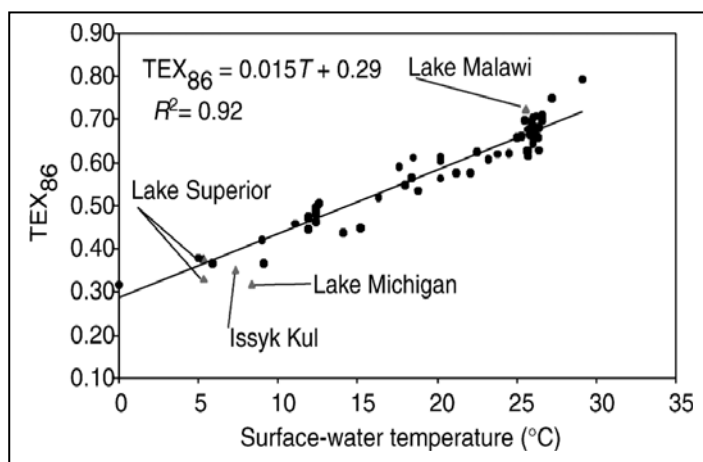


La distribució dels GDGTs dels crenarqueotes varia segons la SST i la LST. El tipus de GDGTs que trobem a la superfície de sediments que provenen d'aigües fredes són majoritàriament GDGT I i crenarqueol, en canvi els GDGTs de sediments d'aigües temperades estan dominats per crenarqueols i grans quantitats de GDGTs I-IV que contenen 1-3 ciclopentans (Schouten et al., 2002). El canvi en la distribució de GDGs s'expressa amb un índex l'anomenat  $TEX_{86}$  i que es defineix amb la següent fórmula (1) (Schouten et al., 2007):

$$TEX_{86} = \frac{[GDGT\ 2] + [GDGT\ 3] + [GDGT\ 4']}{[GDGT\ 1] + [GDGT\ 2] + [GDGT\ 3] + [GDGT\ 4']} \quad (1)$$

La correlació amb la mitjana anual de SST dóna la següent equació lineal :

$$TEX_{86} = 0.017 \cdot T + 0.25, (R^2 = 0.96)$$

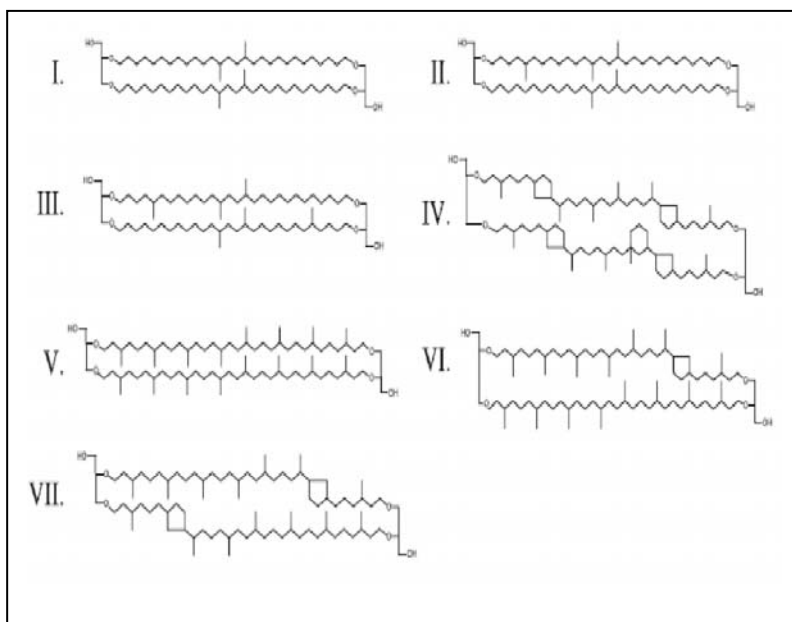


**Fig 2.-** Correlació del  $TEX_{86}$  amb la mitja anual de temperatures superficials de l'aigua del mar (SST) en mostres marines (punts) i mitjana anual de la temperatura superficial del llac (LST) per mostres lacustres (triangles).  
FONT: Powers et al., 2004

amb  $T$  = mitjana anual de SST ( $^{\circ}C$ ). La relació observada en l'índex  $TEX_{86}$  en la variació de la distribució dels GDGTs consisteix en que si es produeix un augment en el nombre d'anells de ciclopentà presents en els GDGTs això fa que el valor del  $TEX_{86}$  s'incrementi, ja que el numerador de la fórmula està format pels GDGTs que contenen més anells de ciclopentà. Amb això, els valors alts del  $TEX_{86}$  correspondran a aigües de temperatures més càlides, i els valors inferiors a aigües més fredes. (Schouten et al., 2004)

### 1.3.3.3- L'índex BIT

L'índex BIT (Branched and Isoprenoid Tetraether) (Hopmans et al., 2004) està basat en la identificació de GDGT's no isoprenoides, derivats d'organismes que viuen en ambients terrestres (Schouten et al., 2002). Aquests tipus de GDGT's ramificats, ens poden ajudar a calcular el BIT. En funció de la seva quantitat en relació al crenarqueol marí i de sediments lacustres, d'aquesta manera es pot relacionar amb la quantitat de matèria orgànica d'origen terrestre que té aquell sediment. Amb aquest mètode podem saber l'aportació de carboni orgànic del sòl i l'aportació fluvial a sistemes marins i lacustres, mitjançant la relació de GDGT's ramificats i crenarqueol, que representen les aportacions de matèria orgànica terrestres i aquàtica respectivament.



**Fig. 3-**Estructures químiques utilitzades en el càlcul de l'índex d'aportació de matèria orgànica d'origen terrestre BIT. *FONT: Hopmans et al., 2004*

L'índex del BIT varia entre 0 (màxima aportació de matèria orgànica d'origen aquàtic) i 1 (màxima aportació de matèria orgànica d'origen terrestre).

L'índex utilitza la següent equació (2) (Hopmans et al., 2004) :

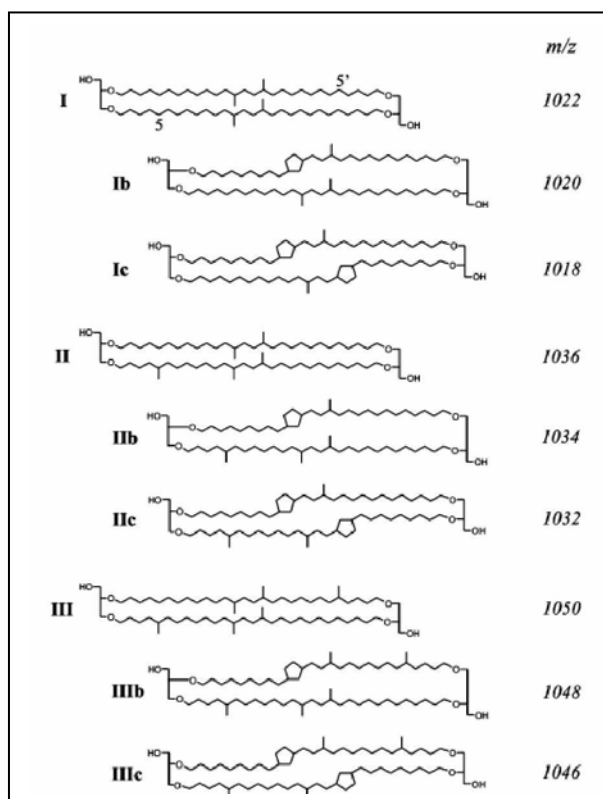
$$\text{BIT} = \frac{[\text{I} + \text{II} + \text{III}]}{[\text{I} + \text{II} + \text{III}] + [\text{IV}]}$$

(2)

En general el BIT de mostres terrestres té valors alts (> 0,8). En canvi, en entorns aquàtics aquest pot variar entre 0,0 i 0,8, disminuint segons la profunditat del sistema estudiat. Els valors alts en el BIT estan relacionats amb valors baixos de  $\delta^{13}\text{C}_{\text{org}}$  i alhora, amb un major contingut de TOC ( Total Organic Carbon). Aquests resultats confirmen que l'índex BIT es pot aplicar en medis aquàtics per tal d'establir la relació de matèria orgànica, tal i com va proposar Hopmans et al. (2004) ( Kim et al., 2006)

#### 1.3.3.4- Temperatura mitjana anual de l'aire (MAAT)

Recentment s'ha descobert un grup de GDGT's d'origen terrestre. Aquests estan formats per grups de 4 o 6 metils lligats a cadenes que contenen n-alquils amb 0,1 o 2 anells de ciclopentà en la cadena de l'alquil. Amb això, Weijer et al. (2006) han proposat dos índex nous que mitjançant la distribució relativa d'aquests GDGT's permeten estimar la temperatura anual de l'aire (MAAT) i el pH en sòls, aquests índexs són el CBT (Cyclisation ratio of Branched Tetraethers) i el MBT (Methylation Index of Branched Tetraethers).



**Fig. 4-** Estructures químiques dels GDGTs utilitzats en el càlcul dels índexs CBT i MBT. FONT: Weijers et al., 2006

Tot seguit, es mostren les equacions amb les quals es realitza el càlcul del CBT (3) i MBT (4). En aquestes els números romans que hi apareixen fan referència a les estructures químiques de GDGT's ramificats (Fig. 4)

$$\text{CBT} = -\log \left( \frac{([\text{Ib}] + [\text{IIb}])}{([\text{I}] + [\text{II}])} \right) \quad (3)$$

$$\text{MBT} = \frac{[\text{I} + \text{Ib} + \text{Ic}]}{[\text{I} + \text{Ib} + \text{Ic}] + [\text{II} + \text{IIb} + \text{IIc}] + [\text{III} + \text{IIIb} + \text{IIIc}]} \quad (4)$$

#### 1.4- Clima en el Quaternari.

El Quaternari és l'últim període del registre geològic el qual arriba fins els nostres dies. Juntament amb el Terciari constitueix l'era del Cenozoic, la quarta de les grans eres geològiques. En l'escala del temps geològic, els períodes estan dividits en èpoques, i en el Quaternari s'inclouen dues èpoques: el Plistocè (el més recent) que va acabar fa al voltant de 10 Ka BP (thousand of years Before Present) i l'Holocè, que és l'actual interval càlid en el qual vivim. El que fa del Quaternari un període especial, no és només la gran reiteració de períodes freds i càlids, ja que les fluctuacions en el clima són presents en tot el Cenozoic, sinó que és la combinació de la gran amplitud i freqüència de les oscil·lacions climàtiques, sumat a la intensitat dels períodes freds, el que li dona un caire distintiu. En algunes parts del món les temperatures van variar més de 15°C entre episodis càlids i freds, els canvis de temperatura eren ràpids i freqüents, i els darrers 800 Ka han estat testimonis de fins a deu cicles de canvi glacial/interglacial. La subdivisió del Quaternari és donada entre escenaris glacials i interglacials, i dintre d'aquests trobem els episodis anomenats *stadials* i *interstadials*. Els períodes glacials són considerats fases fredes prolongades en què hi ha una gran expansió dels casquets polars i les glaceres, mentres que els *stadials* són episodis curts i molt freds on es produeix un avançament menor del gel. Els períodes interglacials són reconeguts per ser intervals llargs en els que predominen les temperatures més altes. Els *interstadials*, en contrast, són

considerats períodes relativament curts, amb un increment de les temperatures durant la el període glacial. (Lowe & Walker, 1997)

Els efectes d'aquests canvis climàtics van esdevenir dramàtics. En mitjanes i altes latituds, les capes de gel i les valls glacials avançaven i retrocedien constantment, i les àrees afectades per processos periglacials s'expandien i es contraïen. En les regions de baixes latituds, deserts i sabanes van estar sotmeses a una alternança entre episodis àrids i episodis de grans precipitacions. (Lowe & Walker, 1997) En aquest període també van tenir lloc fenòmens geogràfics importants, com la distribució de la massa terrestre, gel i els mars, fins a adoptar la forma actual. Això provocà tota una sèrie de fenòmens regionals, com l'aixecament de l'Himàlaia, l'acumulació de gel a l'Antàrtida, el tancament de l'istme del Panamà, l'acumulació de capes de gel a Nord Amèrica, el refredament i la dessecació de les zones intertropicals i l'expansió de la sabana, per la desaparició de la selva humida (Williams et al., 1998).

Durant el Quaternari es van produir grans acumulacions de gel, amb una gran diferenciació temporal entre l'Hemisferi Nord (2,4 Ma BP) i l'Hemisferi Sud (20 Ma BP). Aquesta diferenciació pot estar provocada per canvis cíclics en l'òrbita terrestre i per canvis en el posicionament de l'eix terrestre (Williams et al., 1998) que van fer que les capes de gel de l'hemisferi nord experimentessin un cicle lent de formació de les condicions glacials, juntament amb una fusió ràpida del gel i una posterior deglaciació. Aquests processos de glaciació i deglaciació van produir primer un enfonsament de la roca mare, degut al pes que exercien les capes de gel formades sobre ella, i posteriorment amb el desglaç un nou creixement de l'escorça. Tots aquests canvis van ser els causants d'una ampla variació en els nivells del mar.

L'última era glacial del Quaternari rep el nom de *Wisconsin* al Canadà i als EEUU, i *Weischel* a l'Europa de l'est (entre d'altres). En l'última etapa de l'era glacial hi trobem el *Last Glacial Maximum* (21-17 ka BP) període en què s'assoliren les màximes condicions glacials (Williams et al., 1998).

#### Períodes a destacar en el Quaternari:

*Dansgaard-Oeschger Events*: oscil·lacions climàtiques d'alta freqüència, reflectides en els canvis abruptes dels valors d'isòtops d'oxigen, presents en els cores de gel. S'han recomptat 20 períodes *interstadial* entre 80-20 Ka BP, durant els quals es van produir variacions de temperatures d'entre 5°C i 8°C. (Lowe & Walker)

*Younger Drays Stadial* (13-11 Ka BP): etapa curta en què les temperatures van disminuir considerablement, durant el període de transició entre el període glacial i interglacial. (Lowe & Walker)

*Bond Cycles* (entre 80 i 20 Ka BP): van ser una sèrie de refredaments abruptes, principalment detectats a l'Atlàntic Nord, en què les temperatures de l'atmosfera i oceans es van veure afectades. (Lowe & Walker)

*Heinrich Events*: aquests són oscil·lacions de les temperatures a escala global, associades als *Bond Cycles*, que es van produir durant l'últim període glacial, i són d'especial importància, degut a que van originar un important despreniment de glaceres, que arrossegaven material litològic, que va ser dipositat més tard a l'oceà en forma de sediment. (Williams et al., 1998)

### **1.5- Zona d'estudi**

Els llacs són excel·lents sensors del medi ambient i dels canvis climàtics que es produeixen en aquest. Els registres sedimentaris dels llacs són utilitzats com a arxius paleoclimàtics on podem analitzar diversos tipus de *proxies*. En les conques hidrogràfiques d'un llac podem trobar respostes regionals a canvis en el sistema climàtic global, que amb una combinació dels registres d'altres llocs, pot contribuir a una millor comprensió dels processos climàtics, les seves interaccions amb altres sistemes i les seves variacions amb el temps. Un dels registres lacustres més adequats per a l'estudi de la paleoclimatologia són els que resulten de l'acumulació gradual i constant de sediments biogènics, preferentment de petits llacs amb una mínima aportació fluvial, o d'influències tectòniques. El problema de realitzar l'estudi amb llacs petits, és que els seus registres són d'una escala temporal limitada (com a màxim desenes de milers d'anys). En canvi si l'estudi es realitza en llacs grans, l'escala temporal augmenta considerablement fins als centenars de milers o milions d'anys, amb l'inconvenient que, degut a la grandària del llac, aquest pot rebre influències que poden complicar o afectar a la reconstrucció de les temperatures, com corrents o activitat tectònica.

El llac Baikal localitzat a Sibèria és un dels millors exemples d'aquests tipus de llacs tectònics de grans dimensions amb grans registres sedimentaris, amb 10 kilòmetres de gruix sedimentari que probablement representen una història de més de 25 milions d'anys (Charlet et al., 2004). El llac Baikal és el llac més profund del món i un dels més llargs, amb una característica forma de mitja lluna de 636 Km de llargada i 80 km d'amplada. Aquest llac cobreix una àrea de 31,500 km<sup>2</sup>, és un dels més

grans després dels mars Caspi i Aral, dels llacs nord-americans Huron, Michigan i Superior, i el llac Victòria a l'Àfrica. En canvi la seva profunditat no té rival possible al món (1,620m). És la depressió més profunda que existeix en el nostre planeta i conté més quantitat d'aigua que la unió dels grans llacs americans, concretament el 20% de l'aigua dolça superficial del planeta.(Kozhova & Izmet'eva, 1998)

El llac es localitza a la part central del *Baikal Rift*, envoltat de pics, l'altitud dels quals es troba entre els 2.000 i 3.000 metres. Morfològicament el llac presenta diverses badies, entre les més importants estan Maloe More, Barguzin i Chivyrkuiski. Per altra banda, el llac rep una gran quantitat de cursos d'aigua provinents de les altes muntanyes que l'envolten, entre els quals destaquen tres rius principals, el Selenga, el Barguzin i l'Angara Superior. El Baikal es pot dividir en tres conques de profunditat: la conca sud, la conca central i la conca nord. La conca sud i la central es troben separades pel delta del riu Selenga, i la conca central i del nord estan separades per l'Academician Ridge.( Charlet et al.,2005)

El clima de la regió del Baikal és eminentment continental. En els 20-25 milions d'anys d'història del llac Baikal, aquest mai no ha estat completament gelat (Williams et al., 1995). La investigació paleoclimàtica en el llac és important, ja que ofereix uns registres de la resposta continental als efectes atmosfèrics, sense influència directa marina degut al seu aïllament a l'interior del continent.

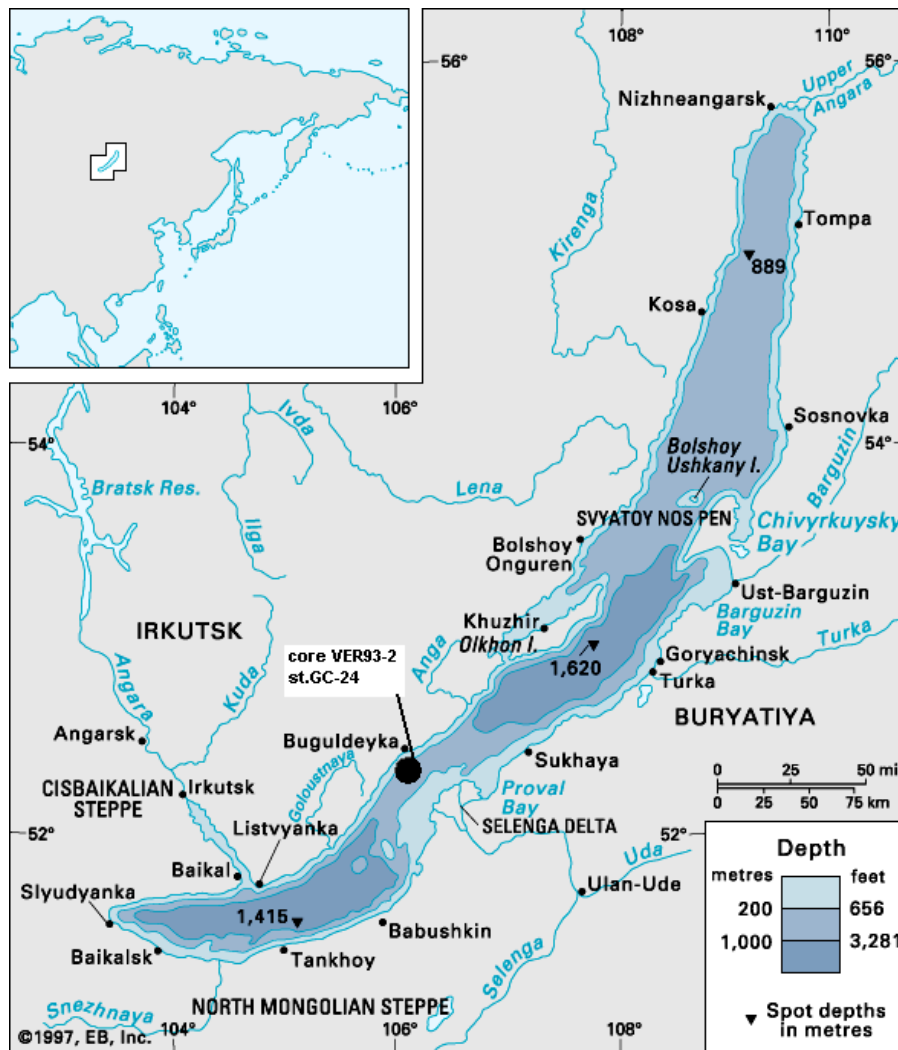
#### **1.5.1- Estudi de la sedimentació en el llac Baikal.**

Des del començament dels anys 90 s'han estudiat diverses conques sedimentàries situades al llac Baikal, de la mà del *Baikal Drilling Project*, del *Continent Project* i d'altres investigacions paleoclimàtiques. El registre sedimentari del Baikal és llarg i continu, amb taxes de sedimentació que varien d'1cm/kyr (centímetre/ kiloyear) a 1 m/kyr. Per tant, això ens ofereix la possibilitat d'estudiar els canvis paleoclimàtics amb una gran variació en la resolució i en les escales temporals (Williams et al., 1995). Però no totes les extraccions sedimentàries realitzades són sempre adequades per a l'anàlisi paleoclimàtic (Charlet et al., 2004):

- Els sediments afectats de forma més intensa per les glaciacions del Quaternari, es troben a la conca Nord i mostren una gran influència dels processos de glaciació.
- Els sòls profunds de la conca Sud i Central mostren una gran influència de processos turbulents, que es produeixen amb freqüència per l'activitat sísmica i

tectònica de la conca. Això dilueix la sedimentació en el fons lacustre i pertorba la continuïtat del registre del sedimentari.

- Zones que reben la influència dels deltes dels rius (Angara Superior, Barguzin o Selenga), es caracteritzen per una taxa alta de sedimentació, amb una representació en els seus sediments dels processos fluvials, terrestres i fraccions biogèniques.
- Zones de separació de conques, com l' Academician Ridge, han estat considerades com l'entorn ideal per a realitzar estudis paleoclimàtics, degut a que reben una influència mínima de processos tectònics. Estudis recents han demostrat que aquestes zones no són exemptes d'influències tectòniques i de corrents d'aigües profundes. (Mats et al., 2000)



**Fig. 5-** Mapa del llac Baikal que inclou la situació d'aquest en el continent asiàtic. FONT: *Bolgrien et al., 1995* En el present mapa s'inclou la localització del core estudiat, VER93-2 st.GC-24 (punt negre). FONT: *elaboració pròpia*.



## 1.6- Objectius.

L'objectiu general proposat en aquest projecte de final de carrera, és realitzar un estudi exploratori, per fer una reconstrucció de temperatures de l'aire i de l'aigua i el contingut de matèria orgànica en el llac Baikal, durant l'Holocè i el Plistocè, aproximadament entre els 30 Ka BP, i els temps actuals. Amb la intenció que aquestes dades facin una petita aportació, en la comprensió del canvis soferts al clima del planeta, i així poder aportar dades paleoclimàtiques per a la interpretació de futurs esdeveniments en el sistema climàtic del planeta. Per a aconseguir la següent fita s'ha dut a terme l'anàlisi del core VER93-2 st.GC-24, extret a Buguldeyka, a la conca central del Baikal a una profunditat de 355 m. (Karabanov et al.,2004)

Per tal d'assolir aquest objectiu general s'han plantejat un seguit d'objectius específics:

- Mesurar de la distribució de GDGTs en el core VER93-2 st.GC-24 i calcular els índexs TEX<sub>86</sub>, MAAT i BIT.
- Estimació de les temperatures superficials del llac (LST) i de l'aire (MAAT)
- Anàlisi del comportament del clima en la conca central del llac Baikal, en el temps estimat al projecte present
- Comparació entre els resultats obtinguts amb el TEX<sub>86</sub> i el MAAT, i valors obtinguts per diferents estudis realitzats a la mateixa zona d'estudi, però amb l'ajuda d'altres *proxies*. Fent especial èmfasi en la detecció dels períodes inestables que hagin pogut tenir lloc com els *Heinrich Events* o el *Younger Dryas*.



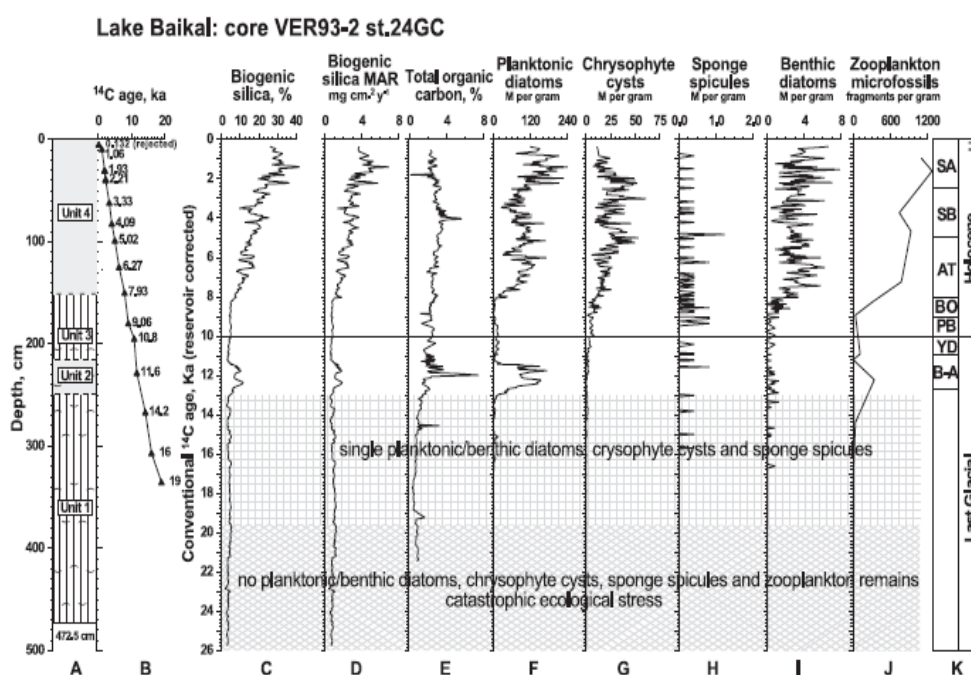
# **METODOLOGIA**



## 2.METODOLOGIA

### 2.1- Core VER93-2 st.GC-24.

En el present estudi s'ha utilitzat el core VER93-2 st.GC-24 extret pel *Baikal Drilling Project* . El core presenta diverses variacions litoestratigràfiques i 4 unitats amb diversitat sedimentària. La *Unitat 1* és la més profunda i data dels 25,8 als 13 ka BP: està composta principalment per argiles llimoses amb sorra estratificada. La *Unitat 2* data dels 13 als 11,37 Ka BP: en aquesta unitat es pot troba el màxim en carboni orgànic total (TOC%) amb un 7,45%: destaca la presència de diatomees, microfòssils i components biogènics, amb una presència evident de bioturbació. La *Unitat 3* data dels 11,37 als 8,05 Ka BP, la presència de diatomees no és tan abundant com en la *Unitat 2* i el TOC% és superior que en la *Unitat 1*. La *Unitat 4* és la més superficial i data dels 8,05 Ka BP fins a l'actualitat, hi ha una presència evident de bioturbació i es troben diatomees i components biogènics entre les argiles, amb gran quantitats d'aigua.(Karabanov et al.,2004)



**Fig.6-** Registre paleoclimàtic del Llac Baikal en el Last Glacial Maximum (LGM) en l'Holocè. (A) Litologia del core VER93-2 st.24GC (B) Relació entre l'edat del  $^{14}\text{C}$  i la profunditat. (C) reconstrucció de silica biogenica on els nivells més baixos corresponen a condicions glacials i els més alts a condicions interglacials. (D) Acumulació de massa de silica biogenica(E) TOC%, els valors són més alts en períodes interglacials que en períodes glacials (F-J) Taxa de microfòssils silics. (K)Blytt-Sernander divisions climàtiques de l'Europa occidental. SA-subatlàntic,SB-subboreal, AT-atlantic, BO-boreal, PB- preboreal, YD- Younger Dryas, B-A- Bolling-Allerod. FONT: (Karabanov et al.,2004)

## 2.2- Materials

### 2.2.1- Material utilitzat al laboratori.

El material utilitzat al laboratori es majoritàriament de vidre, metàl·lic, ceràmic i de plàstic. El material de vidre és predominant, i podem diferenciar-lo en material graduat i no graduat. El material graduat sempre es reutilitza, en canvi el material de vidre no graduat pot ser d'un sol ús o reutilitzable. El material reutilitzable és sotmès a un protocol de rentat, per tal d'assegurar-se abans de començar a treballar, de la completa eliminació de restes de matèria orgànica que puguin interferir en els resultats.

Material de vidre	Material de ceràmica
Pipetes grans i petites (no reutilitzable, no graduat), tubs d'assaig <i>Pyrex</i> (reutilitzable, no graduat), llana de vidre (no reutilitzable), vials (no reutilitzable), ampolles de vidre (reutilitzables, graduades), provetes (reutilitzables, graduades), embuts (reutilitzable, no graduats), xeringa <i>Hamilton</i> 500 ml. (reutilitzable, graduada).	Morter, mà de morter.
Material de plàstic	Material metàl·lic
Taps, Vessels de microones, agulles magnètiques i filtres per a les xeringues.	Pinces, agulles de les xeringues.

### 2.2.2- Aparells utilitzats en la preparació i anàlisi de les mostres.

<b>Aparell</b>	<b>Funció</b>
<b><i>Forn Mufla</i></b>	Utilitzat per a l'eliminació de qualsevol resta orgànica del material de laboratori, mitjançant l'aplicació d'altres temperatures, abans de ser utilitzat en el procés.
<b><i>Dessecador de vidre</i></b>	Aquí es mantenen substàncies que necessiten romandre tancades durant el seu refredament, o bé estar en presència d'un dessecant per tal de mantenir les seves característiques.
<b><i>Balança de precisió</i></b>	La seva funció és pesar la quantitat de sediment que analitzarem en el procés.
<b><i>Cryodos freeze-dryer (Liofilitzadora)</i></b>	S'utilitza per a l'extracció de la fase aquosa de les mostres, mitjançant una congelació i una posterior deshidratació per sublimació, per evitar extreure la mínima quantitat de components que es troben en la mostra.
<b><i>Microwave accelerated reaction system</i></b>	Aquest sistema de microones s'utilitza en el procés d'extracció de la matèria orgànica de la mostra.
<b><i>Rotofix 32 (Centrifugadora)</i></b>	Centrifuga la barreja obtinguda en l'extracció per tal de separar la fase líquida (dissolvent+mostra) de la sòlida (matriu mineral).
<b><i>Speedvac® concentrator SPD 111V</i></b>	Aparell utilitzat per dur a terme l'evaporació del solvent i així poder extreure'n els compostos desitjats. En el procés intervenen una trampa freda i una bomba de pressió, que retenen el solvent i fan el buit, respectivament, més una centrifugació.

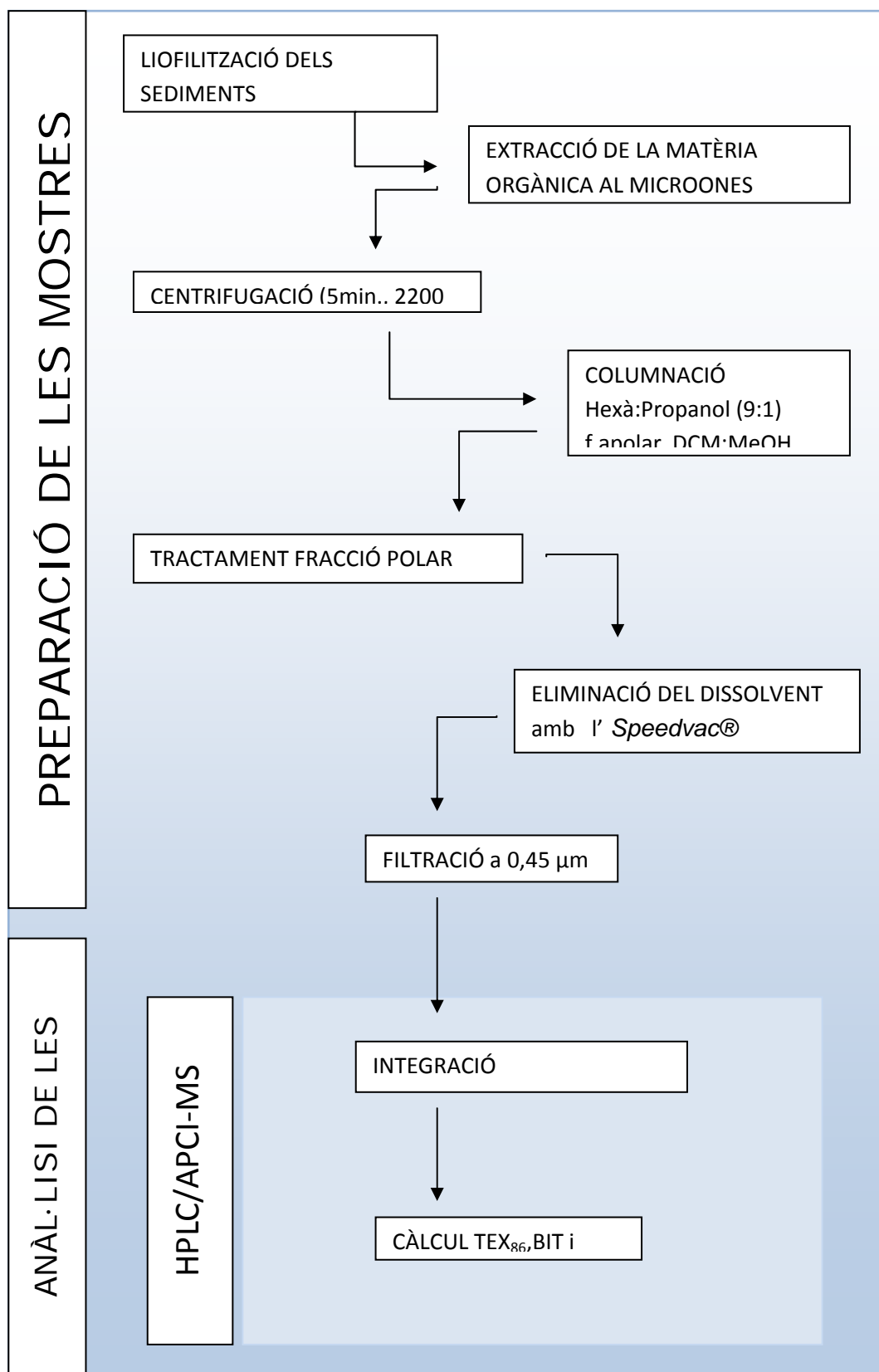
<b><i>Assecador de flux de nitrogen</i></b>	S'utilitza per a evaporar el solvent que resten en els vials a la fase final del procés mitjançant un flux de nitrogen i una bomba d'aigua.
---	---

### **2.2.3- Solvents emprats.**

Per al tractament de les mostres s'han utilitzat solvents per a cromatografia de gasos (Suprasolv®, Merck) i per a cromatografia líquida d'alta precisió (Lichrosolv®, Merck). Entre aquests solvents trobem:

- Diclormetà (DCM)
- Metanol (MeOH)
- Hexà
- n-propanol





### **2.3- Preparació i neteja del material.**

Tot el material de vidre reutilitzable és sotmès a un protocol de neteja, per tal d'eliminar restes orgàniques que puguin produir alguna variació en els nostres resultats. El protocol consisteix en submergir el material en una dissolució d' $\text{HNO}_3$  de l'1% de concentració durant 24 hores. Un cop passat aquest temps s'esbandirà el material en aigua destil·lada i es dipositarà en un altre cubeta on hi estarà 24 hores més, però aquest cop en una solució anomenada *BioSel* formada per aigua i un sabó sense fosfat. Un cop finalitzat el temps d'espera, es tornarà a esbandir el material aquesta vegada tres cops amb aigua corrent i tres cops amb aigua destil·lada. En aquest moment és farà una diferenciació entre material graduat i material no graduat. Amb el material graduat és procedirà a fer-li un rentat amb acetona, tancar-lo amb paper de plata i dipositar-lo a la campana de gasos, per tal que l'acetona restant s'evapori. Un cop aquesta s'hagi evaporat, el material graduat podrà ésser utilitzat. Per altra banda, el material de vidre reutilitzable no graduat, després d'ésser esbandit es dipositarà a l'estufa assecadora a  $105^\circ\text{C}$ , fins que sigui sec.

Abans de començar tot el procés per a la preparació de les mostres, el material no graduat requerit per aquest s'haurà d'embolicar en paper d'alumini i dipositar en el forn mufla un mínim de 6 hores a  $450^\circ\text{C}$ , per tal d'eliminar qualsevol resta de matèria orgànica. Per altra banda el material graduat, no s'introduirà al forn mufla, sinó que es netejarà amb una dissolució de DCM:MeOH (2:1), es tancarà amb paper d'alumini i és dipositarà a la campana fins a l'evaporació completa del dissolvent restant.

### **2.4- Preparació de les mostres.**

#### **2.4.1- Eliminació de l'aigua present en la mostra.**

El primer pas del procés es realitzarà mitjançant el *Cryodos freeze-dryer* (Liofilitzadora). Es dipositen les mostres a analitzar, per tal d'extreure la fase aquosa present en aquestes, i de tal manera que la mostra no perdi cap compost al ser arrossegada per l'aigua. Les mostres són dipositades en la liofilitzadora en bosses de plàstic obertes, i no es retiraran fins passades 24 h.

#### 2.4.2- Trituració i pesada de la mostra.

Un cop la mostra s'hagi dessecat totalment, s'extraurà de la bossa de plàstic i es dipositarà al morter, per a ser triturada i posteriorment pesada en la balança de precisió.

#### 2.4.3- Extracció de la matèria orgànica.

L'extracció de la matèria orgànica dels sediments es durà a terme amb un microones (*Microwave accelerated reaction system*), que conté 14 vessels i una sonda de temperatura. El vessels abans de ser utilitzats en el procés d'extracció hauran de ser netejats, amb un procés idèntic al que es duu a terme en l'extracció però sense utilització de mostra, en aquest cas es dipositarà una agulla magnètica i una barreja de DCM:MeOH (3:1). Tot seguit, s'introduiran en el microones amb la sonda, i s'aplicarà el programa *Biomarkers*. Un cop el microones hagi assolit els 30°C podran ser retirats, el dissolvent s'extraurà del vessel, deixant l'agulla magnètica al seu interior. Un cop s'hagi finalitzat aquest procés és pot començar a realitzar l'extracció de matèria orgànica de la mostra.

En l'extracció dels 14 vessels, el primer és el blanc, en el que s'incorpora la sonda de temperatura i el segon s'utilitza com a control, amb un sediment del llac de Banyoles. En la resta de vessels, a més a més, de l'agulla magnètica s'hi afegirà aproximadament 1 gram del sediment triturat del llac Baikal i 10 ml de la barreja DCM:MeOH (3:1). Un cop preparats els vessels es procedirà a col·locar-los en el microones. L'extracció de GDGTs utilitza el programa *Biomarkers*: aquest programa escalfa gradualment la mostra seguint una escala de temperatures:

TEMPS (min.)	TEMPERATURA
0	Temperatura ambient
0-2,5	Escalfament gradual fins a 70°C
2,5-7,5	Manteniment a 70°C
7,5-37,5	Refredament a 30°C

**Fig.6-** escala de temperatures utilitzada pel programa *Biomarkers*. FONT: elaboració pròpia

En finalitzar el programa s'extreuen els vessels del microones i s'obren sota campana de gasos. La barreja de l'interior es dipositarà per decantació en els tubs d'assaig Pyrex, amb cura de no deixar caure l'agulla magnètica. I per evitar pèrdues

es netejarà l'interior del vessel amb 1 mL de DCM:MeOH (3:1) i es tornarà a decantar en el tub Pyrex.

A l'hora de separar la fase líquida de la fase sòlida, continguda en el tub Pyrex, s'utilitza la centrifugadora (*Rotofix 32*). Aquesta serveix per separar la fase inorgànica (sòlida) de la unió del dissolvent amb la fracció orgànica. El Rotofix 32 treballarà 5 min. a 2200 rpm (revolucions per minut)

Un cop feta la centrifugació es durà a terme l'evaporació del dissolvent mitjançant *Speedvac® concentrator SPD 111V*. Aquest aparell també realitza una centrifugació, però mitjançant una bomba que realitza el buit i una trampa freda que reté el dissolvent, deixant en el tub els GDGT's.

#### **2.4.4- Columnació**

El GDGT's queden retinguts a la part polar de la fracció orgànica, que resta després de la centrifugació amb l' *Speedvac®*. Per aconseguir extreure aquesta fracció polar es durà a terme la columnació. Per aquest procés es necessita una pipeta llarga *pasteur*, llana de vidre i òxid d'alumini ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). L'objectiu és separar, la part polar de la part apolar. S'introdueix la llana de vidre a l'interior de la pipeta amb unes pinces metàl·liques i posteriorment l'òxid d'alumini o alúmina, així la llana de vidre no deixa passar l'alúmina al llarg de la pipeta i l'alúmina retindrà les fraccions apolars i polars. La redissolució per extreure aquestes dues fraccions per separat es realitza amb Hexà:DCM (9:1), la part apolar, i DCM:MeOH (1:1), la part polar. Primerament s'afegirà l' Hexà:DCM (9:1) a la pipeta, dipositant així la part apolar en el primer tub d'assaig, i tot seguit s'afegirà el DCM:MeOH (1:1) per arrossegar la part polar desitjada on es contenen els GDGT's.

Un cop realitzat el procés de columnació es tornarà a aplicar l' *Speedvac® concentrator SPD 111V*, per tal d'evaporar els solvents i deixar en els diferents tubs d'assaig les fraccions polars i apolars.

#### **2.4.5- Traspàs de la fracció polar a vials i asseccament amb flux de Nitrogen.**

Per a l'anàlisi de les mostres només s'utilitzarà la part polar de l'extracció degut a que és la que conté els GDGT's. Un cop el contingut del tub d'assaig ha estat evaporat es procedirà a afegir 1,5 mL de DCM:MeOH (1:1) per redissoldre el contingut i traspasar-lo a vials. Després els vials s'afegiran a l'assecador amb flux de  $\text{N}_2$  per a tornar-los a assecar.

#### **2.4.6- Filtració de les mostres.**

L'últim pas abans de passar a l'anàlisi de les mostres consisteix en redissoldre les mostres amb 200  $\mu\text{L}$  de la barreja Hexà:n-propanol (99:1), mitjançant unes

xeringues Hamilton amb agulla metàl·lica a les que acoblarem un filtre de 0,45µm. L'extracte filtrat es dipositarà en vials per la seva posterior injecció.

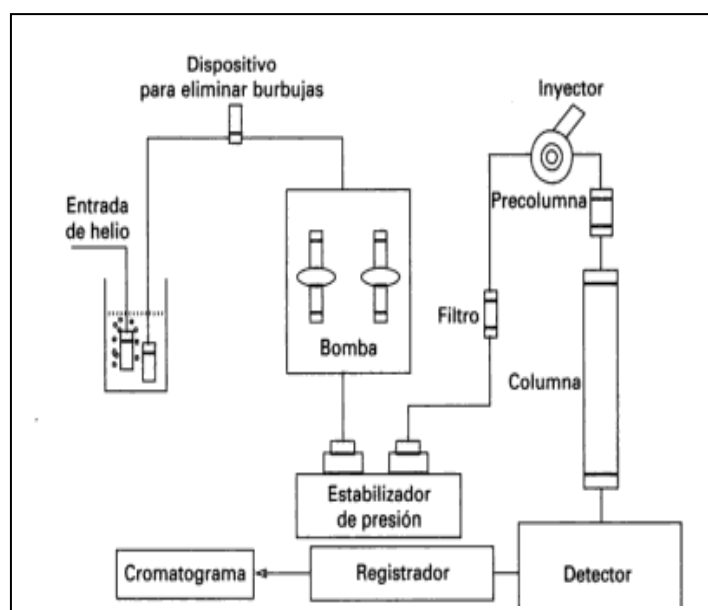
## 2.5- Anàlisi de les mostres.

Per a realitzar l'anàlisi s'ha utilitzat un cromatògraf de líquids d'alta resolució (Dionex P680 HPLC), conjuntament amb un espectròmetre de masses, mitjançant una interfície APCI (*Atmospheric Pressure Chemical Ionization*; ionització química a pressió atmosfèrica).

### 2.5.1- Funcionament de l'HPLC.

La cromatografia líquida és una tècnica de separació, que permet separar físicament els diferents components d'una solució per l'adsorció selectiva dels compostos que formen la barreja. En tota cromatografia existeix un contacte entre dues fases, una fixa (fase estacionària) i una de mòbil (fase mòbil) que flueix permanentment durant l'anàlisi. En el cas de la cromatografia líquida la fase mòbil pot ésser un líquid o una barreja de líquids. Per altra banda la columna d'HPLC és la fase estacionària, que pot ser de sílica o alumina, pures o modificades. La fase mòbil travessarà la fase estacionària, de forma que, depenent de l'afinitat dels components de la barreja orgànica amb la fase mòbil, aquests compostos abandonaran la fase estacionària amb major o menor rapidesa.

En la cromatografia líquida convencional la fase mòbil recorre la fase estacionària per acció de la gravetat, en canvi en la cromatografia líquida d'alta precisió, *High Performance Liquid Chromatography* (HPLC), la fase mòbil flueix amb més velocitat gràcies a un sistema de bombeig que exerceix altes pressions sobre aquesta.



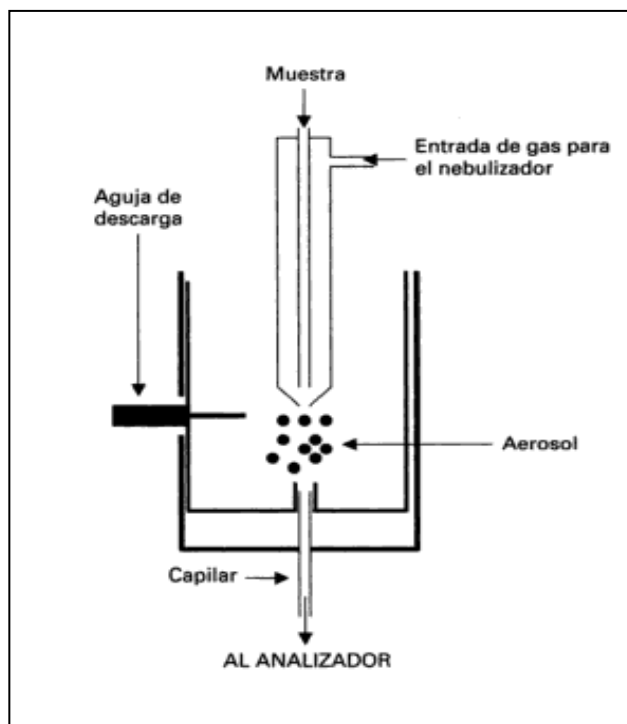
**Fig.7-** Components bàsics d'un cromatògraf líquid d'alta resolució. FONT: Sogorb et al.,2004.

El diàmetre intern de la columna d'HPLC determina la quantitat de mostra que es pot carregar a la columna. En aquest cas s'ha utilitzat una columna Preval de cianopropilsilà (CN) amb les següents característiques: 150mm llargada, 2,1mm amplada i 3µm de diàmetre de partícula (Alltech)

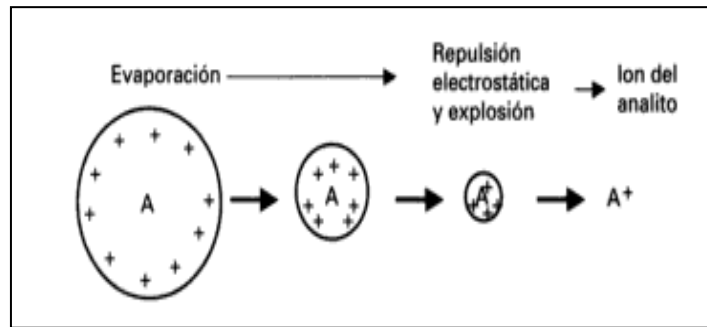
### 2.5.2- Intefícies: Atmospheric Pressure Chemical Ionization (APCI)

L'APCI ( interfície de ionització química a pressió atmosfèrica) ionitza químicament el líquid provinent de l'HPLC, abans que aquest entri a l'espectròmetre de masses (MS). Aquest procés es produeix mitjançant un nebulitzador pneumàtic escalfat que s'encarrega, gràcies a un gas concentrat, de convertir el líquid provinent de l'HPLC en un aerosol format per petites partícules.

La mostra és bombejada a través d'un capil·lar d'acer situat a l'interior de la cambra d'ionització, dins la qual s'aplicarà un potencial de 2 a 3 Kv amb una agulla metàl·lica, que ionitzarà les molècules de solvent presents en l'aerosol. Aquest procés es veu afavorit per una introducció de manera coaxial d'un gas nebulitzador, normalment N<sub>2</sub>. Quan les gotes són reduïdes a certa mida, arriba un moment on les forces de repulsió electrostàtica són superiors a la força de cohesió i la gota explota reduint el seva mida. Les molècules gasoses del dissolvent són ionitzades per una descarrega elèctrica mitjançant un elèctrode d'agulla. A continuació, el dissolvent ionitzat traspasa les càrregues a les molècules de l'analit, i aquestes són transportades mitjançant un potencial fins a l'analitzador (Sogorb et al.,2004).



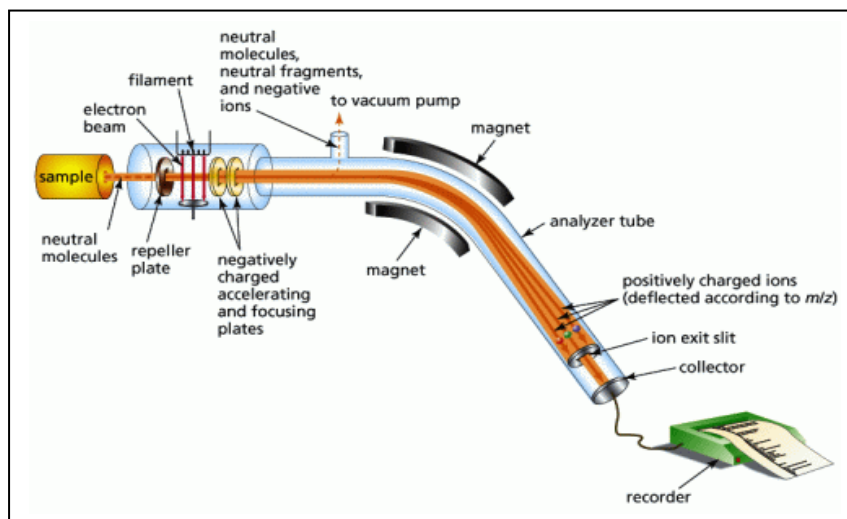
**Fig.8-** Cambra d'ionització química a pressió atmosfèrica *FONT:*  
(Sogorb et al.,2004)



**Fig. 9-** esquema del procés d'ionització que pateixen els analits en l'aerosol.  
 FONT: (Sogorb et al., 2004)

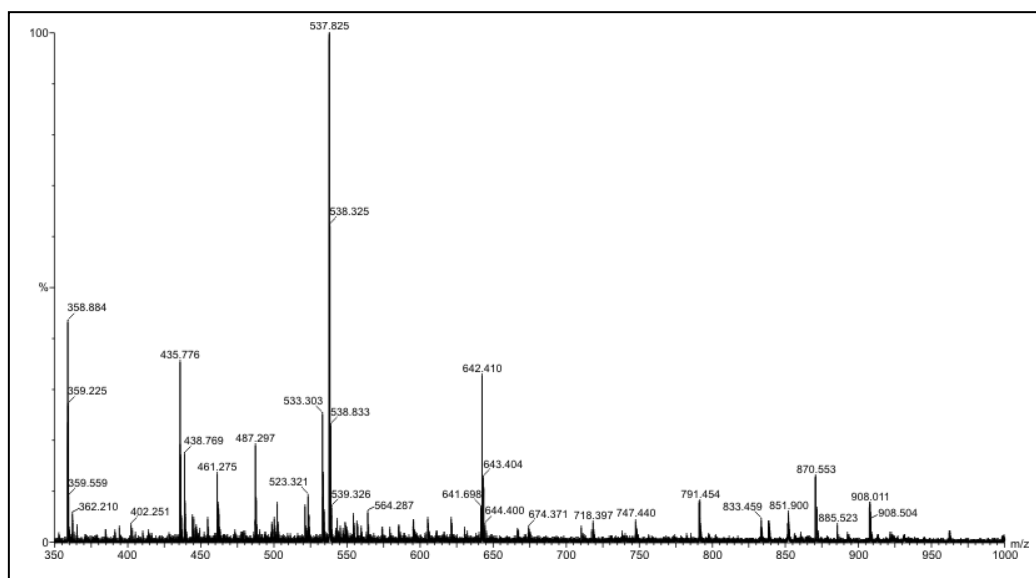
### 2.5.3- L' espectròmetre de masses (MS)

L'espectròmetre de masses és un instrument que mesura la massa dels ions. En realitat l' instrument no mesura la massa, sinó que mesura la relació massa/càrrega ( $m/z$ ). Per obtenir l'espectre de masses, cal que les molècules provinents de l'APCI siguin ionitzades i accelerades per un camp elèctric, per així poder ser separades d'acord amb la proporció massa/càrrega ( $m/z$ ).



**Fig.10-** Espectròmetre de masses. FONT: [www.urg.es](http://www.urg.es)

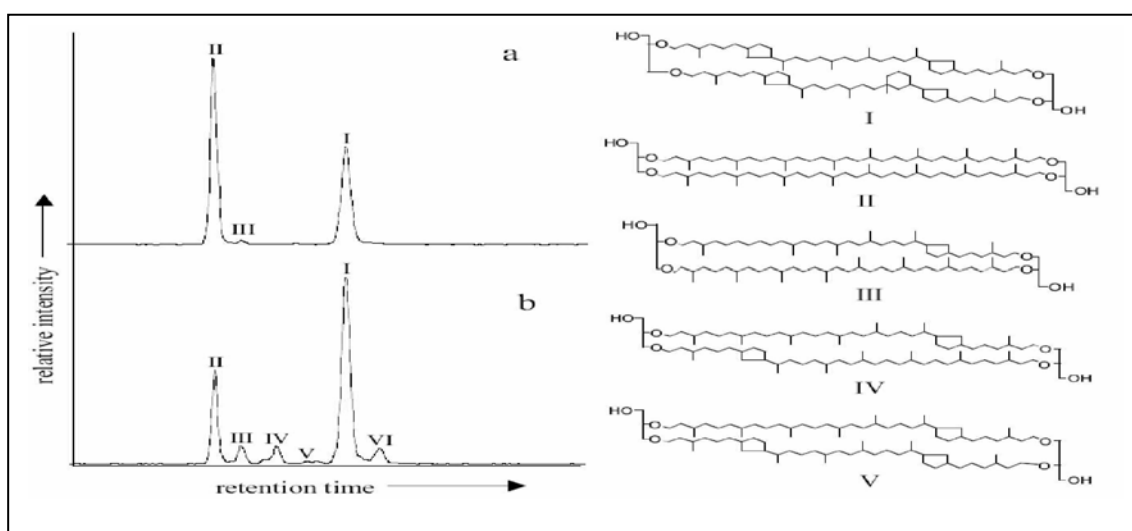
Els ions que surten de la interfície APCI són conduïts a l'interior de l'espectròmetre, que en el nostre cas era un quadrupol. Els ions mantenen una trajectòria estable al llarg del quadrupol perquè s'hi aplica un voltatge de radiofreqüència determinat. A mesura que es canvia aquest voltatge els ions amb una relació  $m/z$  determinada aniran prenent trajectòries no estables, col·lisionaran amb les parets i es perdran. Només aquells que mantinguin la trajectòria estable podran travessar el quadrupol i arribar al detector. Aquest detector és un electromultiplicador, el qual transformarà els impactes dels ions en un senyal elèctric amplificat. Finalment obtenim un cromatograma de la forma :



**Fig.11-** Exemple d'un espectre de masses. *FONT:* [www.urg.es](http://www.urg.es)

## 2.5.4- Integració de les mostres.

Un cromatograma és un senyal que produeix un detector que respon a la presència d'un analit, i a partir del qual s'obtenen dades analítiques quantitatives i qualitatives. El cromatograma està format per un conjunt de pics que representen els diferents compostos separats. Per detectar els compostos a integrar es determina el temps de retenció dels compostos desitjats. El temps de retenció ( $T_r$ ) és el temps que triga en aparèixer el màxim d'un pic, és a dir, el temps que triga un compost en sortir de la columna. Així, els pics són utilitzats per detectar el compost i la integració de les seves bases ens donarà la mesura quantitativa de cada espècie. La línia base del cromatograma ens indica que per la columna només surt fase mòbil.



**Fig. 12-** Pics del cromatograma base obtingut per HPLC/MS dels sediments superficials de (a) l'estació Halley Bay de l'Antàrtida i (b) el mar Aràbic. Els nombres romans corresponen a les diferents estructures de GDGTs. *FONT:* Schouten et al., 2002



### 2.5.5- Càlcul del rang linial

Per a la quantificació de GDGTs presents en la mostra cal realitzar una calibració del sistema HPCL/APCI-MS, per tal de determinar el rang en el qual la relació de concentració de l'analit i la resposta de l'aparell detector és lineal. El rang linial es va calcular injectant successives dilucions d'una solució estàndard del GDGT-GR, i calculant l'àrea dels pics de GDGT-GR resultants en el cromatograma. Els resultats ens mostren en quin rang la sensibilitat de l'MS es linial.

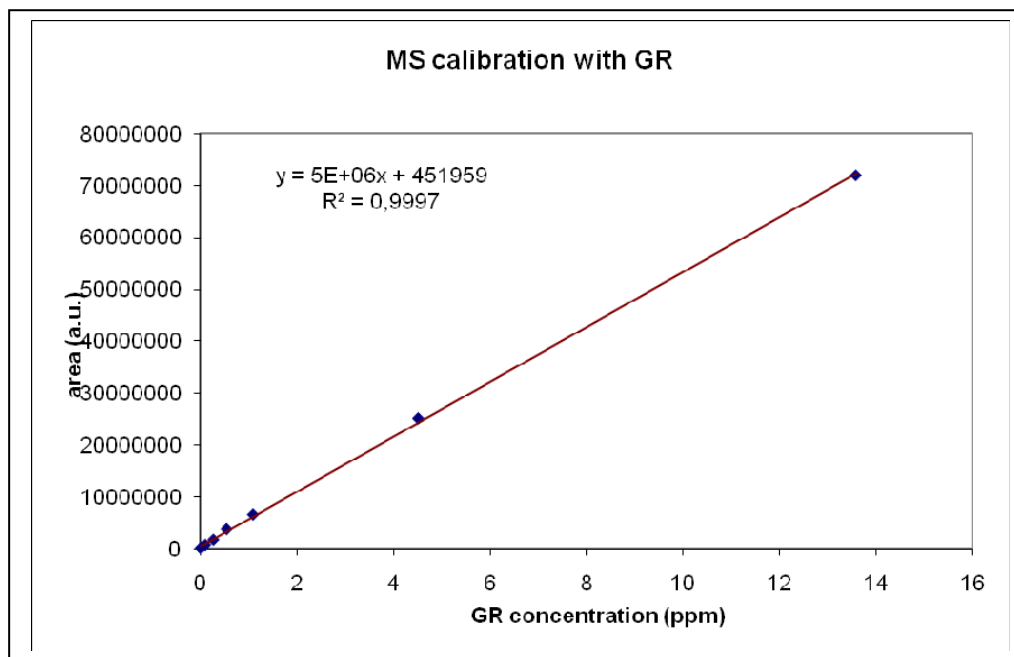


Fig.. 13- Rang lineal aconseguit en la calibració del sistema HPLC/APCI-MS. El rang està comprès entre 0,10 i 13,58 ppm.

### 2.5.6- LOD/LOQ

El límit de detecció (LOD), és la menor quantitat de substància que pot esser distingida en el cromatograma (Ambruster et al.,1994). El límit de detecció es calcula mitjançant el valor de la mitjana i la desviació estàndard, obtingudes pels diferents blancs (injecció de fase mòbil sense mostra), amb l'aplicació de la següent formula (5):

$$\text{LOD} = Y_B + k \cdot S_B \quad (5)$$

On  $Y_B$  és la mitjana de les mostres obtingudes en els blancs,  $S_B$  és la desviació estàndard de la senyal dels blancs i la  $k$  és una constant que variarà segons si el càlcul a realitzar és el LOD, on  $k=3$ , o és el límit de quantificació (LOQ) on serà  $k=10$ . El LOQ ens indicarà la concentració mínima per tal d'estreure resultats quantitatius

amb un alt grau de confiança. (Ambruster et al.,1994). A continuació es presenten algun dels valors de LOD i LOQ en unitats d'àrea (a.u) dels diferents GDGTs analitzats; la resta de valors s'exposen en l'annexa:

m/z	1302,3	1300,3	1298,3	1296,3	1292,3	1292,3reg
<b>LOD</b>	474271,3495	189176,933	70273,9684	15132,0713	716288,062	0
<b>LOQ</b>	1241834,402	482095,745	178457,254	39873,6346	1835865,16	0

Presentació d'alguns dels valors obtinguts pel LOD i LOQ dels GDGTs analitzats

### 2.5.7- Precisió i reproductibilitat.

La reproductibilitat és una estimació quantitativa de la variabilitat dels resultats. Per a l'obtenció d'aquesta estimació es procedeix a realitzar un anàlisi amb la mateixa mostra en dies diferents, degut a que les condicions poden diferir. En canvi, la precisió consisteix també en una estimació quantitativa de la variabilitat dels resultats, però l'anàlisi d'aquesta es produeix el mateix dia i sense variar les condicions.

La reproductibilitat del sistema, s'ha estimat realitzant un càlcul de la desviació estàndard d'una mostra obtinguda en el llac de Banyoles, en cinc injeccions diferents. La precisió dels resultats, en canvi, s'ha estimat amb el càlcul de la desviació estàndard en la injecció d'una mateixa mostra, tres vegades en un mateix dia. Els resultats obtinguts són els següents:

<b>Reproductibilitat</b>	<b>TEX<sub>86</sub></b>
<b>Promig</b>	0,526
<b>Desviació estàndard</b>	0,072
<b>Desviació estàndard (°C)</b>	4,2

<b>Precisió</b>	<b>TEX<sub>86</sub></b>
<b>Promig</b>	0,621
<b>Desviació estàndard</b>	0,010
<b>Desviació estàndard (°C)</b>	0,5

Reproductibilitat	BIT
Promig	0,908
Desviació estàndard	0,011

Precisió	BIT
Promig	0,025
Desviació estàndard	0,001

Reproductibilitat	MAAT
Promig	4,7
Desviació estàndard(°C)	0,3

Precisió	MAAT
Promig	-1,6
Desviació estàndard(°C)	1,1



## **RESULTATS**



### 3. RESULTATS.

A continuació es mostren els resultats obtinguts en els diferents índex i en el MAAT, amb una representació gràfica i l'anàlisi detallada d'aquesta. A l'annexa es poden trobar tots els càlculs desglossats.

#### 3.1- Extrapolació de l'edat.

A l'hora de realitzar la datació de les mostres analitzades en aquest estudi s'ha dut a terme una extrapolació de l'edat. Les mostres rebudes del core VER93-2 st.GC-24 havien estat datades fins als 11,4 Ka BP. Els valors de l'edat anteriors a l'Holocè havien estat extrapolades fins als 277,5 cm, de la secció C3, de profunditat amb model no corregit.

En aquest projecte s'analitzen mostres de l'Holocè i anteriors a aquest període, les quals van dels 280 cm de la secció C3 als 460 cm de la secció C4. Per aquest motiu s'ha realitzat una datació de l'edat d'aquests testimonis més llunyans. L'extrapolació s'ha dut a terme relacionant en una gràfica els cm de profunditat, amb l'edat de les últimes mostres no corregides. Tot seguit, s'ha utilitzat la fórmula de la recta de regressió (figura 14), per donar valors a les edats restants de les seccions C3 i C4. S'han agafat els cm totals de profunditat i s'ha utilitzat la fórmula per extrapolar-ne l'edat.

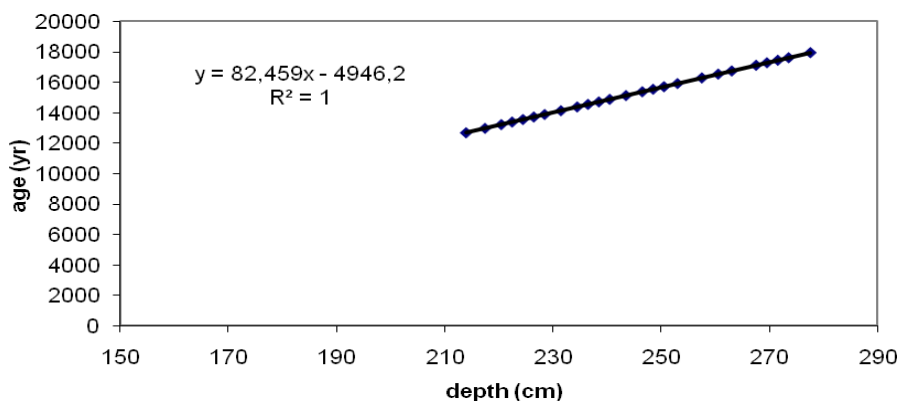
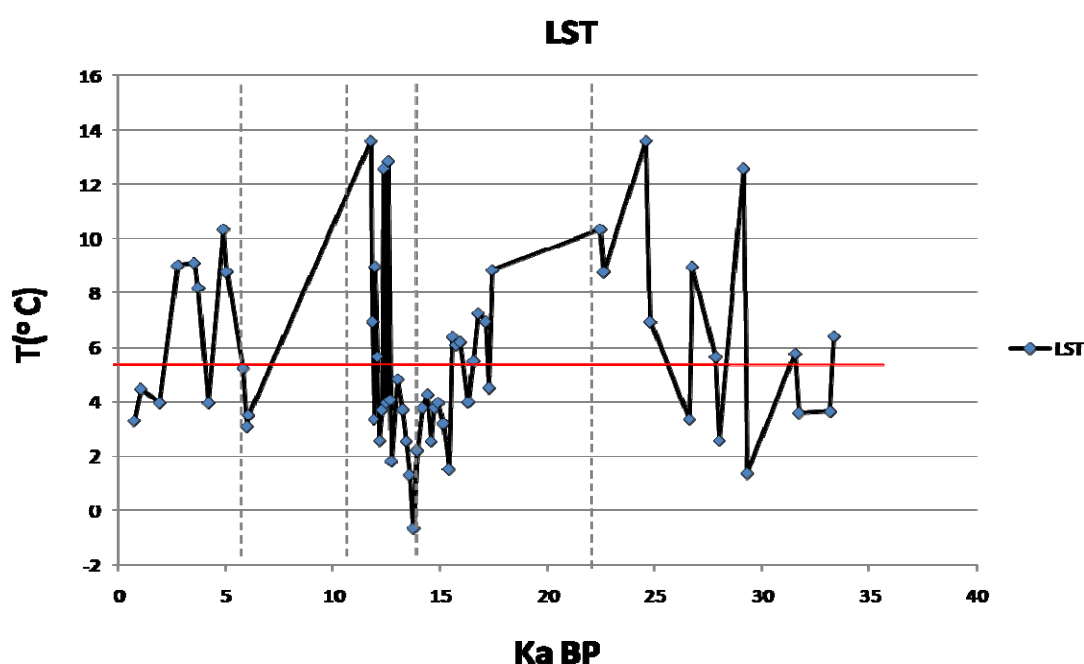


Fig.14- Gràfica i recta de regressió utilitzada en l'extrapolació de l'edat.

### 3.2- TEX<sub>86</sub>

L'índex TEX<sub>86</sub> és una *proxy* utilitzada per realitzar una estimació de la temperatura superficial de l'aigua (apartat 1.3.2). Amb l'anàlisi de 60 mostres provinents del core VER93-2 st.GC-24, s'ha obtingut els valors de l'índex esmentat i amb l'aplicació de l'equació  $TEX_{86} = 0.017 \cdot T + 0.25$ , s'ha obtingut una estimació de la reconstrucció de la temperatura superficial del llac Baikal. Aquesta reconstrucció, representada en la figura 15, engloba el període de temps aproximat que va des dels 33.400 Ka BP fins als 700 Ka BP, en el qual la temperatura mitjana total (senyalitzada per una línia vermella) és 5,6 °C.



**Fig. 15-** Reconstrucció de la temperatura superficial de l'aigua del llac Baikal mitjançant l'índex TEX<sub>86</sub>. Les línies verticals discontinues separen els diferents períodes analitzats en aquest estudi. FONT: elaboració pròpia.

- En el primer període, des dels 34 Ka BP fins als 24 Ka BP aproximadament, es pot veure un període molt irregular amb fortes pujades i baixades de les temperatures, amb una tendència a l'augment d'aquestes, passant dels 6,5°C als 13,5 °C . En els 29 Ka BP, aproximadament, trobem a destacar un pic sobtat d'increment de la temperatura, que passa d' 1 °C a assolir els 12 °C i posteriorment descendeix als 2 °C.
- El segon període, delimitat en aquest estudi entre els 24 Ka BP i els 13 Ka BP aproximadament, es caracteritza per un pronunciat descens de les temperatures. En els 24 Ka BP es pot veure com la temperatura és d'uns 13,5



°C, en canvi al final del mateix en els 13 Ka BP, s'assoleix la mínima temperatura de la reconstrucció paleoclimàtica, amb -0,5 °C. Tot i el fort descens de les temperatures entre aquestes dues edats, en el transcurs d'aquest segon període, es poden interpretar repetides oscil·lacions de les temperatures amb una amplitud de 2 a 6 °C, aproximadament.

- Entre els 13 Ka BP i els 11,7 Ka BP es troba la major concentració de mostreig de tot l'estudi. La tendència d'aquest període és la d'un increment sobtat de les temperatures, amb una diferència quasi bé de 14 °C. Cal esmentar, que tot i que el període comença amb un augment gradual de les temperatures, entre els 13 Ka BP i els 12,5 Ka BP, després d'aquests es dibuixa una època amb grans oscil·lacions, on hi destaquen canvis de temperatures que es troben al voltant dels 10 °C de diferència.

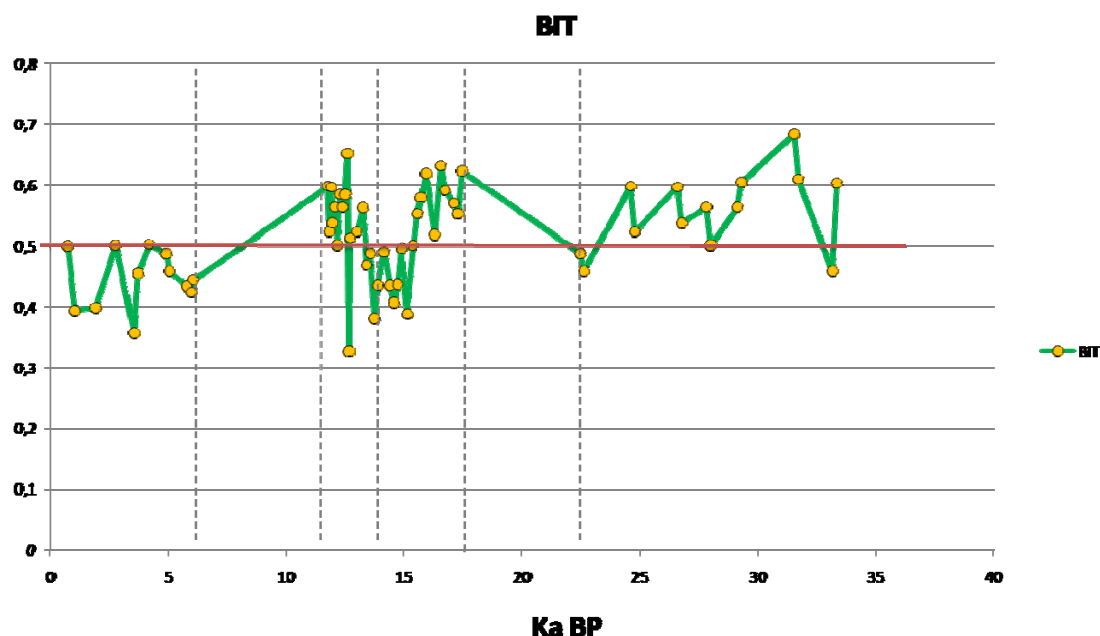
- En el període que va dels 11,7 Ka BP i els 6 Ka BP, es produeix un altre descens de les temperatures, passant de la màxima de 13,5 °C a només 3 °C. Tot i això cal esmentar, que degut a la falta de testimonis en el mostreig durant aquest termini, no es poden determinar les variacions sofertes per les temperatures. Els testimonis d'aquest període de temps es troben a la secció C2 del core VER93-2 st.GC-24, la qual no ha estat analitzada.

- Per últim el període més recent, el qual compren des dels 6 Ka BP als 700 anys BP aproximadament, presenta grans oscil·lacions en les quals les temperatures difereixen uns 5 °C. Els pics més càlids es donen als 4 Ka i 2 Ka BP, 10 °C i 9 °C respectivament, experimentant posteriorment un descens fins als 3 °C aproximats.

### **3.3 - BIT**

El BIT és un índex utilitzat per a fer una estimació de la quantitat de GDGTs d'origen terrestre, que es troben en el sistema lacustre (apartat 1.3.2.3). En aquest cas concretament, serà útil per conèixer la influència terrestre a la zona de Buguldeyka, a la conca central del Baikal. Els valors del BIT sempre es troben entre 0 i 1, on el 0 ens indica una absència total de GDGTs ramificats i per tant, ens indica una absència d'influència terrestre en la nostra mostra. Per altra banda, l'1 ens indica l'absència de GDGTs isoprenoides, això voldrà dir que la senyal rebuda es causa de la presència de GDGTs d'origen terrestre, arribats al llac per aportacions dels rius, vents, precipitacions, etc. Per aquest motiu l'estudi d'aquest índex pot ser de gran utilitat a l'hora de fer l'anàlisi de la zona estudiada, per poder saber quin tipus de sediments son predominants i quins possibles factors han causat el predomini d'aquests sediments. En la figura 16 es poden veure

representats els valors dels BIT respecte als Ka BP estudiats en aquest projecte. Amb una línia vermella horitzontal es representa el valor mitjà de tot el període (0,5), cal esmentar que aquest valor es força elevat i això, en general, ens indica una forta influència de les aportacions terrestres.



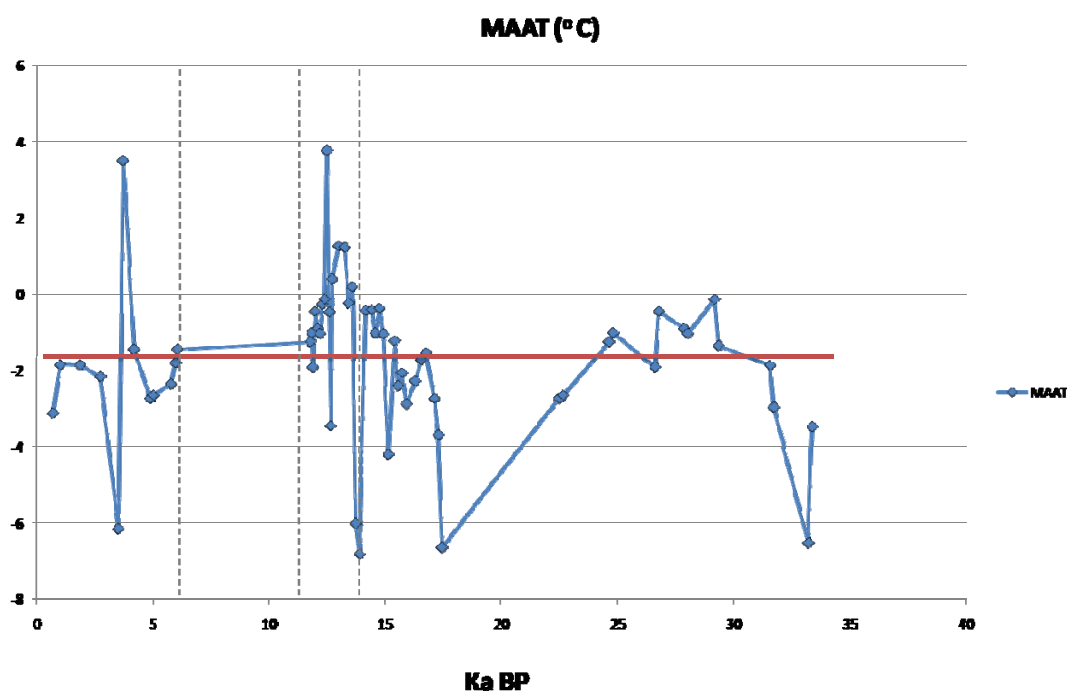
**Fig. 16-** Reconstrucció de valors de l'índex BIT en la conca central del llac Baikal. Les línies verticals discontinues separen els diferents períodes analitzats en aquest estudi. La línia vermella determina el valor de la mitjana en el període.  
*FONT:* elaboració pròpia.

- En el primer període, entre els 33 Ka BP i els 22 Ka BP, la major part dels valors es troben per sobre de la mitjana. Cal destacar una caiguda de la presència dels GDGTs d'origen terrestres dels 33,4 Ka BP fins als 33 Ka BP. Tot i que posteriorment es dona un augment gradual d'aquests GDGTs que arribarà a la màxima del període en els 31 Ka BP amb un valor que s'aproxima als 0,7. Després d'aquest pic fins als 21 Ka BP es donen petites oscil·lacions totes per sobre de la mitjana.
- Entre els 21 Ka BP i els 17 Ka BP, tot i que en aquest període existeix un dèficit de testimonis que no fan possible la visualització de les oscil·lacions, el valor del BIT tendeix a augmentar.
- En el tercer període, que comprèn dels 17 Ka BP fins als 13 Ka BP aproximadament, es reflecteix una disminució de la influència terrestre. Tot i que els valors es troben dins d'un rang d'oscil·lació la tendència en general és a la disminució, passant de 0,6 a 0,4 en els 17 Ka BP i 13 Ka BP, respectivament.

- Entre els 13 Ka BP i els 11,7 Ka BP els valors del BIT es tornen a incrementar, superant la gran majoria el valor de la mitjana exceptuant, això si, un pic mínim al voltant del valor 0,3.
- En el període que comprèn dels 11,7 Ka BP fins als 6 Ka BP el BIT disminueix fins obtenir valors per sota de la mitjana. Aquest transcurs de temps està marcat per la falta de testimonis.
- Per últim, en el període més recent, trobem que quasi be tots els valors són inferiors a la mitjana, exceptuant tres intervals en els 4 Ka BP, 2 Ka BP i 700 anys BP, els valors dels quals són molt propers a la mitjana (0,5). A destacar que és en aquest període a on trobem menys influència de GDGTs terrestres de tot l'estudi.

### 3.4- MAAT

El MAAT és una *proxy* calculada mitjançant dos índexs diferents, el CBT i el MBT. Aquesta *proxy* ens dona els valors de la temperatura mitjana anual de l'aire (apartat 1.3.2.4). La tendència general dels valors del MAAT es mostra a la figura 17, aquesta és molt oscil·latòria, tot i que el primer valor (33 Ka BP) i l'últim (700 anys BP) de la temperatura mitjana anual de l'aire, només difereixen en un escalfament de 0,3 °C. La mitjana dels valors del MAAT (-1,7 °C) es representa amb un línia vermella.



**Fig. 17-** Reconstrucció de valors de la temperatura mitjana anual de l'aire en la conca central del llac Baikal. Les línies verticals discontinues separen els diferents períodes analitzats en aquest estudi. *FONT:* elaboració pròpia.

- Entre els 33 Ka BP i els 25 ka BP, aproximats, els valors del MAAT mostren un increment de la temperatura. Tot i que els dos primers testimonis d'aquest període, 33,3 Ka BP i 33 Ka BP respectivament, denoten una forta caiguda de les temperatures amb un descens de 3 °C negatius, després d'aquesta s'interpreta un increment de 4 °C positius que porta els valors dels testimonis següents per sobre de la mitjana (-1,7 °C).
- El segon període, dels 25 Ka BP fins als 17 Ka BP aproximadament, les temperatures pateixen un fort descens, passant de -0,8 °C en el 25 Ka BP als -6,6 °C en els 17 Ka BP.
- Entre els 17 Ka BP i els 14 Ka BP es torna a interpretar un increment de la temperatura d'uns 5 °C positius entre els 17 i 16 Ka BP. Tot seguit fins als 14 Ka BP, té lloc una oscil·lació entre valors molts propers a la mitjana.
- El següent període es caracteritza per tenir un seguit de fortes oscil·lacions, entre les quals trobem els valor màxim i mínim del MAAT en tot l'estudi. Aquest període està compres entre els 14 Ka BP i els 11,7 Ka BP i comença amb un descens de la temperatura, fins assolir el valor mínim de -6,8 °C. Però després d'aquest, entre els 13,8 Ka BP i el 13,5 Ka BP, la temperatura pateix un increment de 6 °C positius. A partir d'aquest moment i fins al final d'aquest quart període, les temperatures oscil·len entre -1 °C i 1 °C, exceptuant el pic màxim de 3,7 °C als 12,4 Ka BP.
- Entre els 11,7 Ka BP i els 6 Ka BP, cal destacar l'estabilitat de la temperatura per sobre de la mitjana, en un valor de -1,3 °C aproximats.
- Per últim, en el període més recent, entre els 6 Ka BP i els 700 Ka BP aproximats, s'interpreta una gran oscil·lació de 3 °C negatius en un transcurs de temps relativament curt, entre els 3,6 Ka BP i el 3,5 Ka BP.

## **DISCUSSIÓ**



#### 4. DISCUSSIÓ DELS RESULTATS.

En aquest apartat de l'estudi es plantejaran diferents hipòtesis, per tal d'intentar donar una explicació als resultats obtinguts en cada un dels índexs, per així intentar trobar una explicació a les diferents oscil·lacions de les temperatures sofertes en aquest transcurs del temps. El plantejament de les hipòtesis es farà tenint en compte el període de temps que engloba l'estudi, entre els 33,4 Ka BP fins als 700 anys BP, i el lloc on s'ha realitzat, que és a la zona central del llac Baikal, concretament a Buguldeyka.

##### 4.1- TEX<sub>86</sub>

Els testimonis amb els quals s'ha realitzat aquesta reconstrucció de temperatures, procedents Baikal Drilling Project (core VER93-2 st.GC-24), són inclosos, en la seva major part, en el que s'anomena l'últim període glacial. Cal destacar que aquesta situació climàtica no és l'única present en l'estudi, ja que les baixes temperatures compreses en el últim període glacial es troben entre els 75 Ka BP fins als més recents 10 Ka BP (Lowe & Walker, 1997), i després d'aquest període, dels 10 Ka BP fins al present, existeix un període interglacial que es caracteritza per un augment de les temperatures. Aquest últim interval de temps comprendria dels 10 Ka BP als 700 anys BP, en l'estudi aquí presentat.

Abans de realitzar una interpretació dels valors obtinguts en la reconstrucció de la temperatura superficial de l'aigua en el llac Baikal és necessari situar el període de temps estudiat en el context climàtic de l'època.

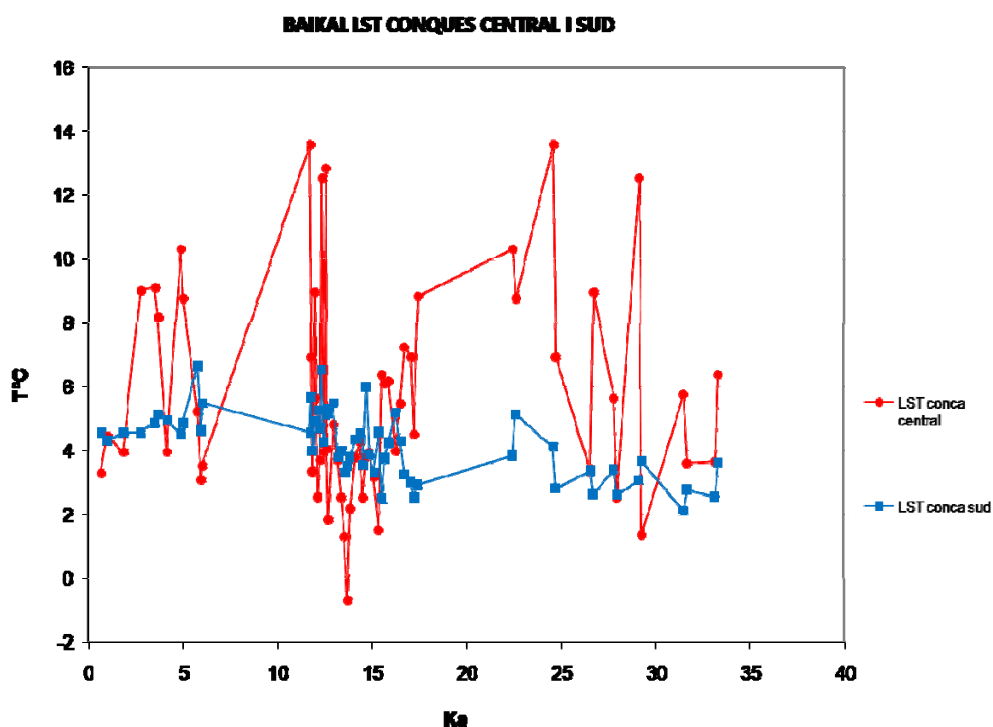
Els darrers 100 Ka BP han estat marcats per un clima oscil·latori en constant canvi entre períodes glacials i interglacials. Les èpoques de refredament lent han estat seguides per refredaments més bruscos, i després d'aquests s'han donat abruptes increments de la temperatura en intervals intermitents de 1,5 Ka, de forma molt variada (B.Alley, 2000). Partint dels 65 Ka BP fins als 10 Ka BP aproximadament, el planeta Terra ha viscut cinc intervals en els quals les temperatures han sofert un increment important, els quals s'anomenen *Heinrich Events*. Aquets 5 períodes han estat situats en aproximadament 62 Ka BP, 50

Ka BP, 39 Ka BP y més seguits en els 30 Ka BP, 25 Ka BP i 18 Ka BP. En la última etapa del Quaternari, junt als Heinrich Events, trobem també el *Last Glacial Maximum* entre els 21 i 17 Ka BP, transcurso de temps caracteritzat per enregistrar molt baixes temperatures.

Un altre fenomen climàtic posterior i consecutiu als *Heinrich Events* són els *Younger Dryas*, els quals van tenir lloc entre els 13 Ka BP i el 11 Ka BP (Prokopenko et al., 2001). Aquest últim període va representar un fort descens de les temperatures.

Per últim els *Bond Cycles* (20-80 Ka BP), també compresos en part, en el període d'estudi reconstruït en aquest projecte, van ser cicles caracteritzats per un refredament progressiu amb salts freds successius, seguits d'un Heinrich Event i un posterior escalfament. (Williams et al., 1998)

A continuació es presenten les hipòtesis plantejades:



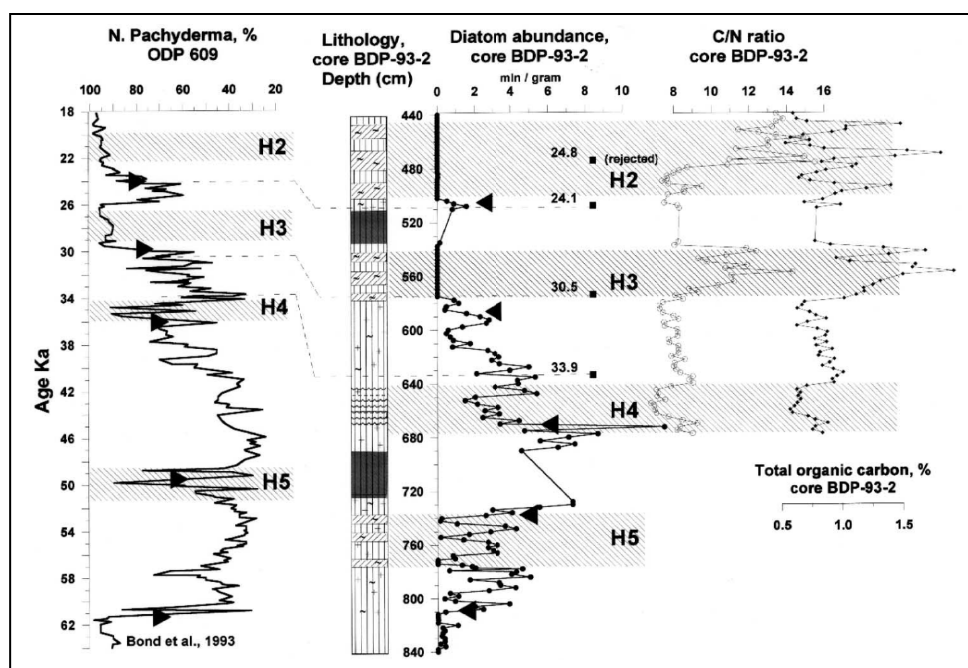
**Fig 18-** Comparació de la reconstrucció de les temperatures en la conca centra (elaboració pròpia) i la conca sud (M.Escala, 2008).

- El model aconseguit de LST mitjançant el  $TEX_{86}$ , ens mostra en general valors de temperatura de l'aigua força elevats, comparats amb els valors



obtinguts en la conca sud del llac Baikal (M.Escala, 2008). La reconstrucció de la conca sud presenta una tendència general similar a la de la conca central, però en aquesta última els valors són molt més accentuats (figura18). La hipòtesi que es planteja, és que aquest valors alts de temperatura poden estar relacionats amb l'aportació de materials terrestres provinents de la conca del Selenga, molt propera a la zona d'extracció dels testimonis. Aquesta hipòtesi serà plantejada de nou en el següent punt, on es discutiran els valors de BIT obtinguts (apartat 4.2).

- El primer gran pic de temperatura identificat en els resultats, que té lloc en els 27 Ka BP aproximadament, pot estar relacionat amb el cinquè *Heinrich Event* (HE). La hipòtesi plantejada és que en els 30 Ka BP es va donar el penúltim HE que va finalitzar als 26 Ka BP, aquest període càlid podria estar representat en el pic de 12,9°C, degut a que en el transcurs d'aquest HE el clima augmenta les seves temperatures, la qual cosa podria haver causat un desglaç en les capes de gel i fer una aportació d'aigües a baixes temperatures, però en el moment que el HE finalitza el clima es torna a refredar, acabant amb l'aportació d'aigües fredes i permeten aquesta el increment de la seva temperatura.



**Fig 18-** Correlació de litologia, abundància de diatomees i matèria orgànica del BDP 93-2, amb *N. Pachyderma* de l'Atlàntic Nord. Les H marquen els Heinrich Events. FONT: Prokopenko et al., 2001

En la figura 18 extreta de *Prokopenko et al.* és pot veure la correlació en la temperatura i la presència de les diatomees. La concentració de diatomees

augmenta un cop finalitzat l'H3 (*Heinrich Event*), assenyalant així un augment de la temperatura de l'aigua.

El valor de la temperatura, excessivament elevat en aquest pic, pot tenir relació amb un gran contingut de material terrestre que seria dipositat al llac. D'aquesta manera la senyal rebuda en l'anàlisi del TEX<sub>86</sub> podria estar esbiaixada per una aportació de GDGTs d'origen terrestre.

- El període posterior al H3, entre els 27 Ka BP i 24 Ka BP aproximadament, pot estar marcat per un període d'estabilització de les condicions climàtiques, cap a un refredament progressiu. L'aportació d'aigua del desgel disminuiria, augmentant així la temperatura, la LST i la presència de diatomees (Prokopenko et al., 2001). Posteriorment els valors de LST començarien a disminuir, entre els 24 i 15 Ka BP, degut al últim període glacial (LGM).

- Entre els 15 Ka BP i 13 Ka BP es pot donar que els registres obtinguts siguin els més fiables, ja que en aquest transcurs de temps van tenir lloc els *Younger Dryas*. Un període caracteritzat per l'implantació de baixes temperatures, que va ser considerada com una transició entre el període glacial i interglacial (Lowe & Walker, 1997). Això podria haver causat un augment de la LST en la conca central del Baikal. La figura 18 recolza la hipòtesi amb la desaparició de presència de diatomees en aquest temps.

- Posteriorment als 13 Ka BP, després dels *Youngers Dryas*, el planeta va patir grans acumulacions de gel (Williams et al., 1998). Però després d'aquest increment, en les capes de gel el clima va començar a patir un escalfament, anomenat *Període Càlid de l'Holocé Mig* (B. Alley, 2000). En aquest punt es troba una incògnita, en fer la discussió, degut a que els valors de LST obtinguts són molt elevats i en el període de temps que es donen haurien de ser més baixos. Una explicació possible seria una disminució molt notòria de l'aportació d'aigua del desgel degut a disminució de temperatures i augment de la fixació de gel, provocat per els *Youngers Dryas*. Però en el cas que així fos, quedaria representat també un increment de la concentració de diatomees, cosa que no passa (figura 18). Si comparem amb els valors obtinguts per *Escala et al.*, a la conca sud (figura 17), la LST també s'incrementa, però no de forma sobtada, sinó progressivament i amb valors molt més baixos.

- Per últim en el període més recent, dels 10 Ka BP als 700 anys BP, la tendència de les temperatures tendiria a la baixa, el que pot significar un

apropament a una Petita Edat de Gel propera als nostres temps, 0 i 5 Ka BP (B.Alley, 2000).

#### 4.2 - BIT

En el present estudi la discussió del BIT té especial importància, degut a les característiques de l'emplaçament on va tenir lloc l'extracció del core VER93-2 st.GC-24, per part del *Baikal Drilling Project*. L'extracció d'aquest va ser duta a terme a Buguldeyka, la conca central del llac Baikal que rep una forta influència del riu Selenga. El riu Selenga és un dels rius amb més caudal que desemboquen en el llac. La influència del Delta del Selenga en la conca central és tal, que aquesta zona és una de les ~~zones~~ menys profundes del Baikal degut a la deposició sedimentaria, entre els 200 i 1000 metres de profunditat (Bolgrien et al., 1995).

A l'hora de discutir i presentar els valors del BIT obtinguts en aquest estudi, s'ha cregut adient contrastar-los amb els Escala et al., obtinguts en la conca sud del Baikal.

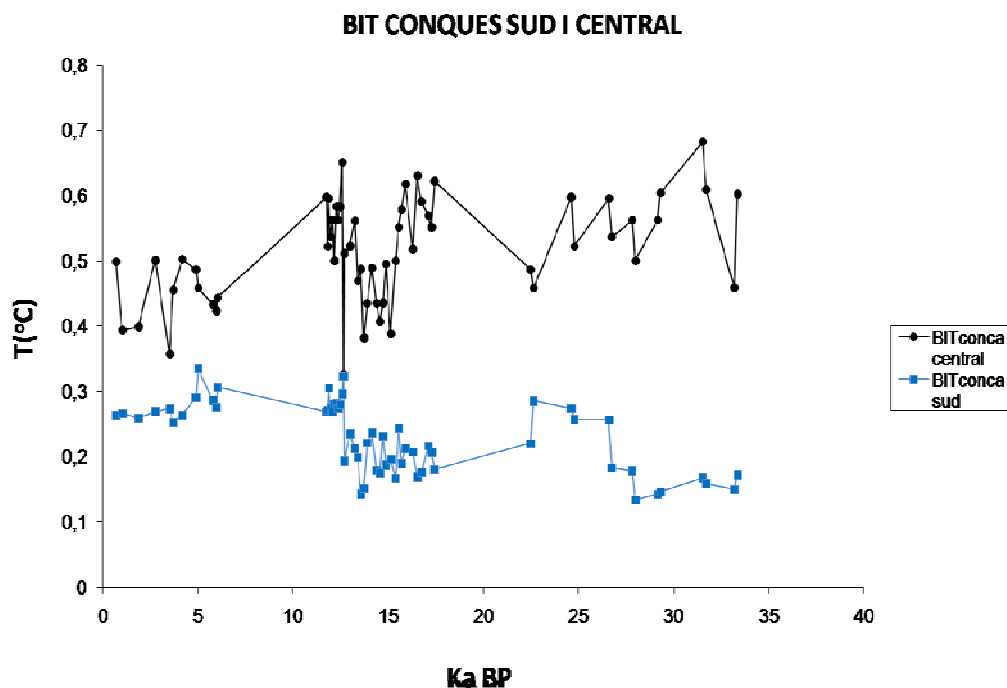
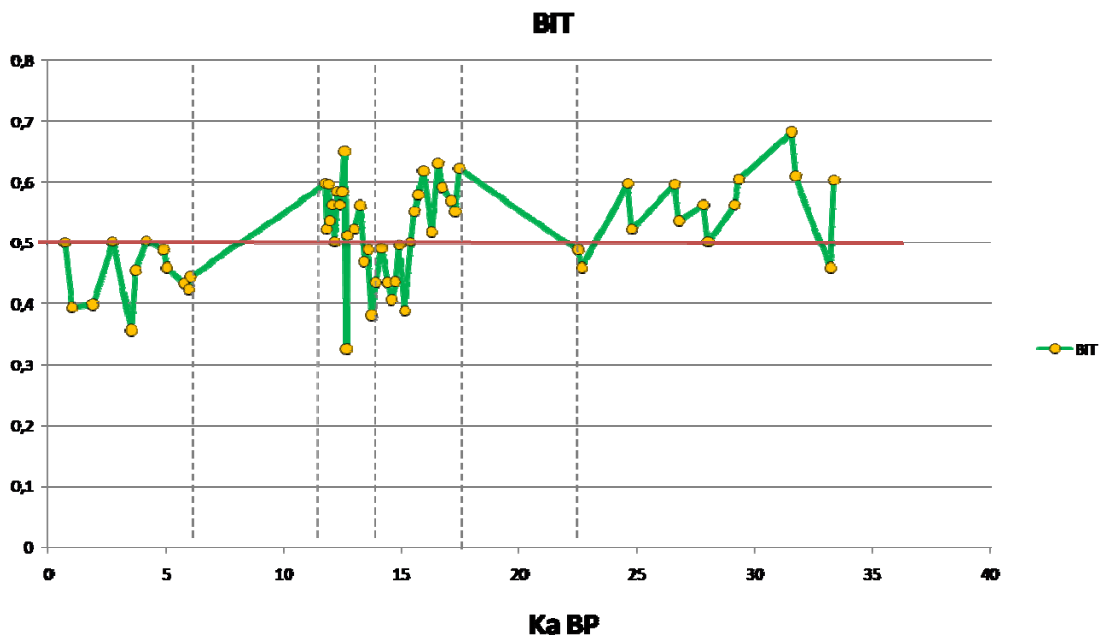


Fig.19- Comparació dels valors de BIT obtinguts a la conca sud (M.Escala,2008) amb els valors de la conca central (elaboració pròpia)

- La primera hipòtesi general que es planteja, és que els valors del BIT de la conca central són significativament superiors als de la conca sud en el període que compren del 33,4 Ka BP fins als 700 anys BP, per la constant aportació de material terrestre rebuda en la conca central. Fruit de la proximitat al Delta del Selenga, zona de sedimentació y recepció d'aigües provinents del desgel. En el medi terrestre trobem GDGTs de forma ramificada i GDGTs isoprenoides. Quan fem l'anàlisi de l'índex BIT, la detecció de GDGTs ramificats ens indica una presència de material terrestre en els nostres sediments, donat que en el nostre testimoni existeix una influència terrestre (com en el cas present), s'ha de tenir en compte que alguns dels GDGTs isoprenoides detectats en l'índex  $\text{TEX}_{86}$  poden ser d'origen terrestre, i no tenir les mateixes condicions de temperatura que els GDGTs d'origen lacustre, provocant així, un biaix en els nostres resultats.



Gràfica exposada en l'apartat 3.3, amb els resultats obtinguts del BIT en aquest projecte FONT:elaboració pròpia

- Entre els 30 Ka BP i els 27 Ka BP, els elevats valors del BIT poden ser conseqüència del desgel provocat per l'escalfament climàtic del *Heinrich Event* (Lowe & Walker, 1997), causant una aportació d'aigua amb alt contingut en material terrestre. Un cop finalitzat aquest període, amb el progressiu escalfament de l'aigua i el refredament del clima, el BIT experimenta un

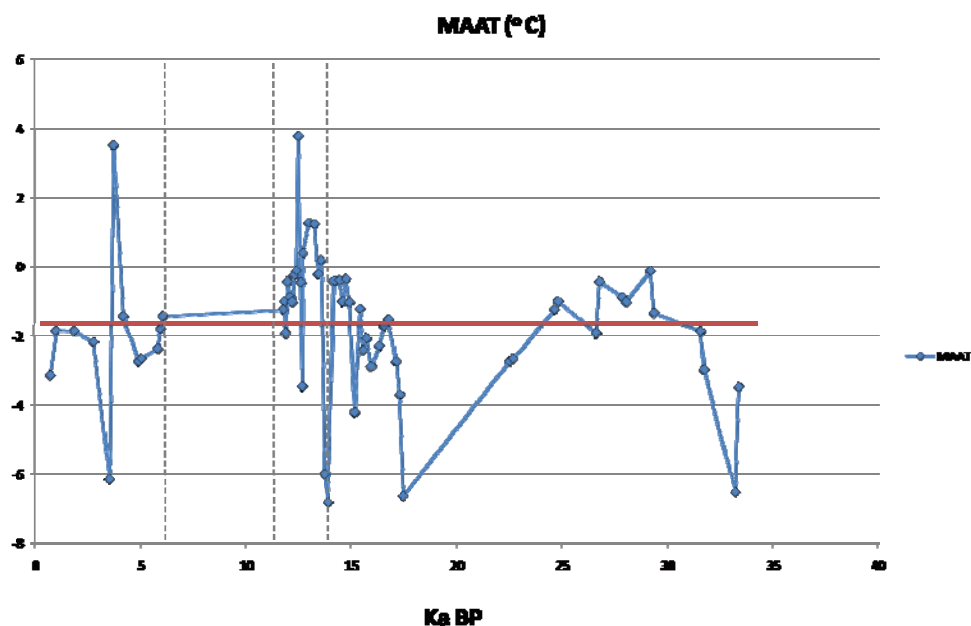
descens en la presència de GDGTs ramificats, tot i que encara són força presents.

- Entre els 24 i 15 Ka BP els valors del BIT comencen a experimentar un descens. Per explicar aquest descens, es podria plantejar que degut a la proximitat al *Last Glacial Maximum* l'aportació de material terrestres no va tenir tanta presència, per la disminució de temperatures que van propiciar un període glacial amb una disminució del desglaç, i per tant menys aportació de GDGTs d'origen terrestre.

- Mentre la temperatura de l'aigua augmenta durant el LGM, els valors del BIT es mantenen. Un cop finalitzats els *Younger Dryas* en els 12 Ka BP, aproximats, i amb el progressiu refredament de l'aigua, el BIT teòricament hauria d'experimentar valors més alts. En canvi, tot i que dels 12 Ka BP als 5 Ka BP no es tenen molts registres, els valors dels BIT disminueixen mostrant una menor influència de material terrestre. Es podria donar explicació a aquest descens, si els testimonis no presents en aquest estudi mostressin un increment del valor del BIT, així un sobtat decreixement entre els 5 i 0 Ka BP podria ser explicat per el refredament del clima, en aquest període més proper al present (B.Alley, 2000)

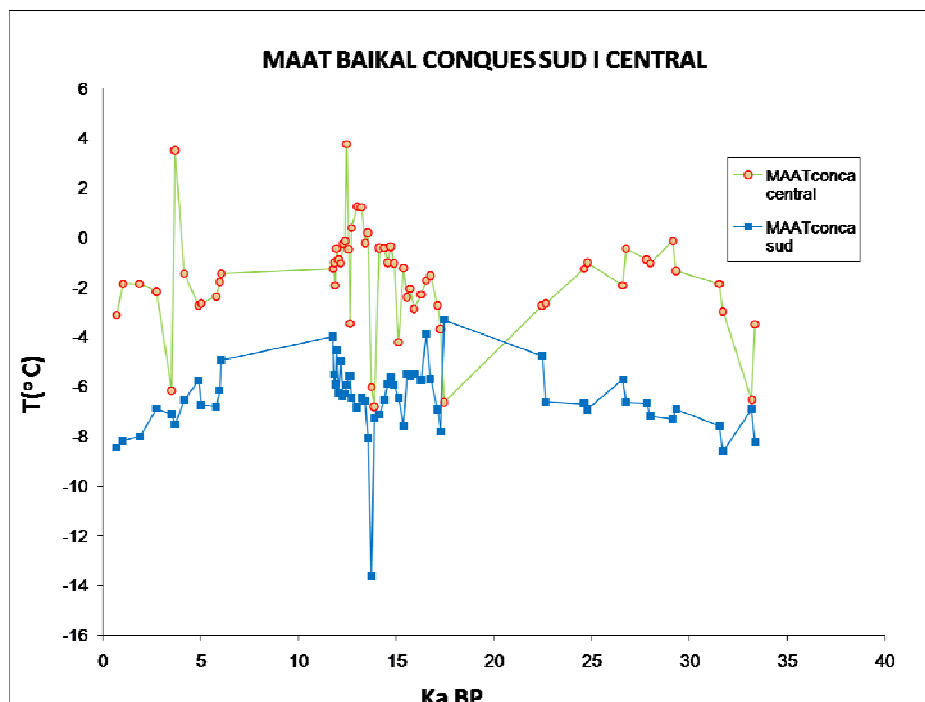
#### 4.3- MAAT

En aquest apartat es dura a terme la discussió dels resultats obtinguts per a la temperatura mitjana anual de l'aire:



- El primer període compres entre els 33 Ka BP i els 17,4 Ka BP està marcat per les baixes temperatures, característiques de una època glacial on és produeix un refredament generalitzat, conforme es va apropant al *LGM*, on s'obté un mínim de  $-6,6^{\circ}\text{C}$ . Cal destacar un lleu increment en les temperatures entre els 30 Ka BP i els 27 Ka BP aproximadament, que pot esser interpretat com l'indicador del H3 (*Heinrich Event*, figura 18).

-El següent canvi en les temperatures es donaria en el transcurs de temps que englobaria dels 17 Ka BP fins als 14 Ka BP. En aquest període es produeix un augment de les temperatures, fins a arribar a temperatures mes temperades, més pròpies de una època interglacial, que acabaria amb el refredament produït pels *Younger Dryas*. Entre aquests 17 ka BP i 14 Ka BP es poden interpretar dues temperatures molt inferior a la resta, aquestes poden ser interpretades com un error de precisió en l'anàlisi (apartat 2.5.7). Ja que si fem la comparació dels resultats d'aquest estudi, realitzats a la conca central, amb els de M.Escala, realitzats a la conca sud, la tendència dels registres de temperatura són similars, però els canvis de temperatura de la conca central són molt més remarcats.



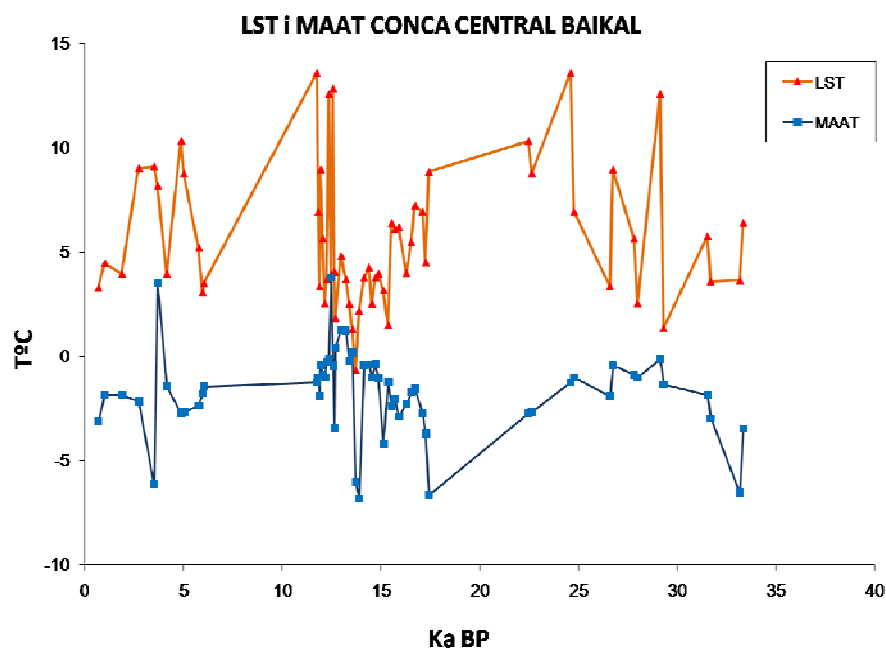
**Fig.20-** Comparació dels valors de MAAT obtinguts a la conca sud (M.Escala,2008) amb els valors de la conca central (elaboració pròpia)

-Entre els 14 Ka BP i els 12 Ka BP, les temperatures tornen a estar marcades per un refredament, que ens serveix com a indicador dels *Youngers Dryas*.

- La disminució general de les temperatures que es dona des dels 12 Ka BP fins als temps més recents, podria trobar la explicació en la última curta era glacial.

Després d'aquestes suposicions cal remarcar que la reconstrucció de temperatures mitjanes anuals de l'aire, hauria de ser més fiable que la reconstrucció obtinguda mitjançant el  $TEX_{86}$ , de la temperatura superficial de l'aigua del llac Baikal, pel motiu que l'índex MAAT no rep la influència del BIT. Encara que el MAAT mai ha estat calibrat en llacs, sinó que només s'ha calibrat en oceans.

#### 4.4- Comparació dels valors obtinguts de LST amb els del MAAT.



**Fig.21-** Representació gràfica de la correlació entre la LST i EL MAAT en la conca central del llac Baikal FONT: elaboració pròpia.

Com es pot interpretar en la gràfica, la reconstrucció de les temperatures de l'aigua i de l'aire divergeixen de forma considerable. Aquest fet pot tenir diverses explicacions:

- En la reconstrucció de la temperatura superficial de l'aigua (LST) del llac Baikal, les temperatures són excessivament elevades. Una mostra són els valors que s'aproximen als 13°C en diferents períodes de l'estudi. L'explicació a aquesta diferència entre el MAAT i LST, podria ser la influència del BIT en LST. Si en la conca sud ja hi ha presència de GDGTs ramificats d'origen terrestre, en la conca central aquesta influència pot ser incrementada, per la seva proximitat a una font d'aportació de sediments terrestres com és el Delta del Selenga. Aquesta influència podria causar una interferència en els valors de la LST.

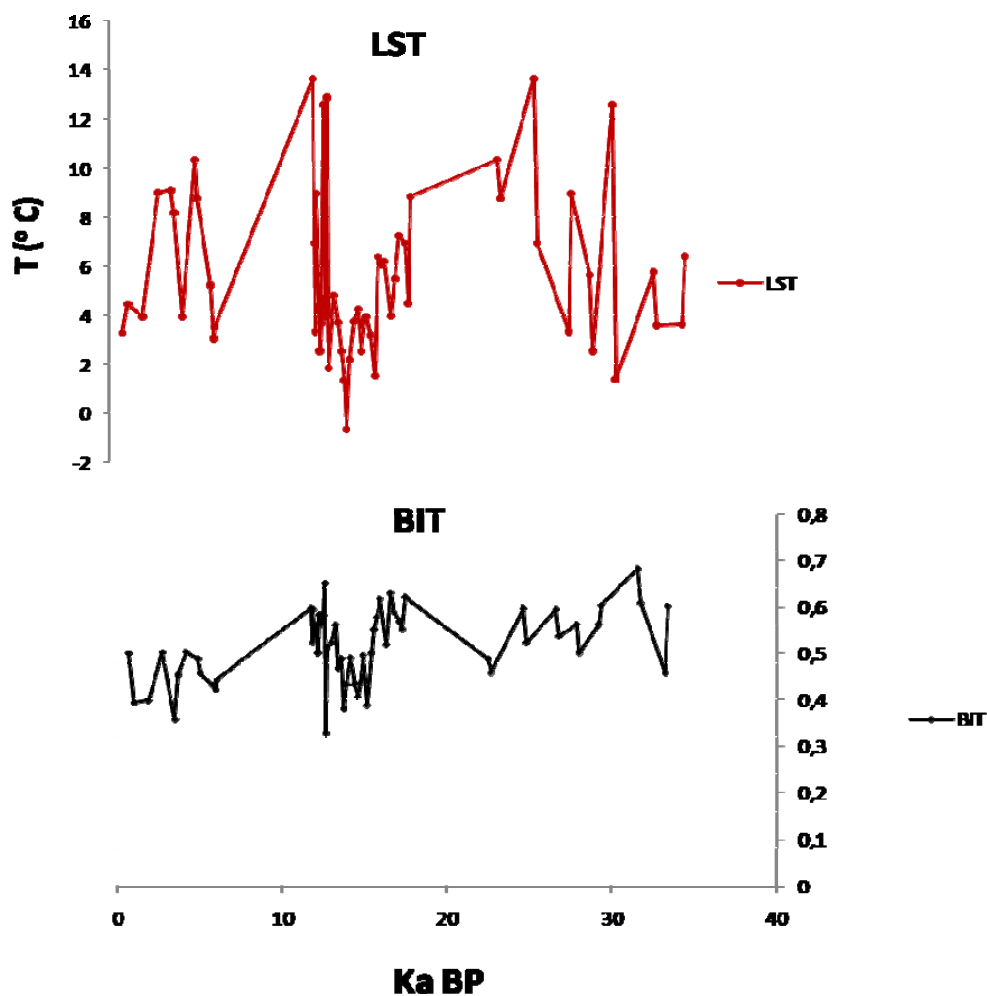
- Un dels períodes que més sobresalten, és el comprès entre els 20 Ka BP i el 10 Ka BP. Aquest sobte, ja que en un mateix transcurs de temps la LST té una disminució de temperatura molt més accentuada que el MAAT. Cal remarcar però, que les dues reconstruccions coincideixen en el descens més importants de les temperatures, tant en el *LGM* com en els *Younger Dryas*. La diferència que és produeix després dels 17 Ka BP, en el *LGM*, és que els valors del MAAT augmenten però els de la LST disminueixen. La explicació a aquest fet pot trobar-se en un desglaç de les zones gelades després del *LGM*, que fes una aportació d'aigües fredes al llac, provocant així un descens de la LST.

- Per últim el MAAT pot presentar errors, ja que els índex CBT i MBT i la seva aplicació en el MAAT mai han sigut calibrats per a l'estudi de temperatures superficials lacustres, però sí per temperatures superficial oceàniques (SST).

#### **4.5- Comparació dels valors obtinguts en la LST i el BIT.**

La comparació entre els resultats obtinguts en la reconstrucció de la LST (apartat 3.2) i els valors obtinguts en l'anàlisi d'aportació de materials terrestres en aquest estudi, mitjançant el BIT (apartat 3.3), és necessària per poder tenir una visió de l'influència que exerceix l'índex BIT sobre el TEX<sub>86</sub> i poder recolzar les hipòtesis plantejades en apartats anteriors, en les quals es remarca la importància que té en l'estudi de la conca central del llac Baikal, la proximitat al Delta del Selenga.





**Fig.22-** Representació gràfica de la correlació entre la LST i el BIT en la conca central del llac Baikal FONT: elaboració pròpia.

Les gràfiques obtingudes segueixen una mateixa tendència decreixent. Però on s'ha de fer especial èmfasis és en les similituds oscil·latòries:

- Entre els 33,4 Ka BP i els 25 Ka BP els valors del BIT mostren la major proximitat al valor 1, això ens demostra una presència de GDGTs ramificats, que alhora ens pot donar una explicació a les temperatures excessivament elevades, que és presenten en el mateix període de temps en la gràfica de LST. El fet que els pics càlids, que varien entre els 13,5°C i els 10 °C, presents en la LST en els 29 Ka BP, 24 Ka BP i 22 Ka BP coincideixin amb valors de BIT entre els 0,4 i 0,7, ens pot indicar una constant aportació de GDGTs ramificats i isoprenoides. Aquestes aportacions són provocades per l'arrossegament de sediments causats per factors climàtics, com és el desglaç de grans masses de gel o bé per la forta intensitat dels vents i les pluges. Els registres sobre els canvis de volum de gel sobre la superfície de la Terra, mostren que en els

últims 100 Ka BP aquests han disminuït de forma considerable (B.Alley, 2000), per un escalfament progressiu del planeta, exceptuant certes oscil·lacions fredes com el *LGM* o *Younger Dryas* (Williams et al., 1998). En la conca central del Baikal aquesta aportació de material terrestre, pot estar relacionat amb l'augment de temperatures que va tenir lloc durant els *Heinrich Events* (*H3* en la figura 18, apartat 4.1).

- En el període de refredament de les temperatures durant el *LGM* (21-17 Ka BP), els valors del BIT disminueixen entre els 0,5 i 0,3, coincidint amb una disminució de la temperatura de l'aigua. El refredament del clima i l'acumulació de gel, característic d'aquest període, poden ser els causants de la disminució en els valors del BIT. Que augmentarien la fiabilitat de les dades en l'anàlisi del índex  $TEX_{86}$  i en la reconstrucció de la LST.

- La posterior oscil·lació positiva entre els 17 Ka BP i els 14 ka BP, tant en LST com el BIT, pot ser causada pel transcurs de temps entre els LGM i els Younger Dryas, on es podria haver produït una estabilització de les temperatures.

## **CONCLUSIONS**



## 5.CONCLUSIONS.

L'objectiu d'aquest projecte ha estat realitzar un estudi exploratori, per fer una reconstrucció de les temperatures de l'aire i de l'aigua, i el seu contingut en matèria orgànica d'origen terrestre, en la conca central del llac Baikal. Aquesta labor s'ha dut a terme mitjançant una nova *proxy*, el TEX<sub>86</sub>, la qual consta de poques referències en la seva aplicació en l'estudi de temperatures superficials lacustres (Powers et al., 2004). Per donar suport a aquesta *proxy*, s'ha realitzat l'estudi d'altres índex en la mateixa zona, com són el CBT, MBT i BIT, aquest últim d'especial importància en aquest projecte.

A partir de la comparació amb altres reconstruccions de temperatures, com la realitzada per M.Escala ., y altres estudis realitzats amb diferents *proxies* en el llac Baikal (Prokopenko et al., 2001), s'ha pogut observar tot un seguit de semblances en els diferents registres. Tot i que els resultats presentats poden haver estat afectats per errors de precisió, quan s'ha fet la discussió i comparació amb altres *proxies*, com són la presència de diatomees, i s'ha intentat representar i situar les grans oscil·lacions climàtiques de la època, datades en tot un seguit d'estudis, els resultats han demostrat estar en la tendència generalitzada de tots aquest estudis.

És en les oscil·lacions climàtiques com són els *Heinrich Events*, els *Younger Dryas* o el període on va tenir lloc el *LGM*, on el present projecte presenta majors similituds amb els altres estudis. En la localització del *LGM*, la coincidència en la comparació ha estat molt més clara, pel fort descens de temperatures. En canvi en la representació del *Heinrich Events* i els *Youngers Dryas* l'estudi divergeix en uns milers d'anys amb la reconstrucció presentada per Prokopenko et al., al 2001. La diferència entre períodes d'uns milers d'anys, aproximadament, pot guardar relació amb l'extrapolació de l'edat realitzada en el projecte, ja que l'edat tractada sempre ha estat aproximada.

Un cop detectades aquestes anomalies, causades per les altes temperatures i contrastades amb els índex treballats i els estudis consultats, s'ha plantejat una hipòtesi recolzada en els alts valors del BIT. Plantejant així, que en la conca central del llac Baikal la influència de matèria orgànica d'origen terrestre és molt elevada.

Per altra banda cal esmentar dos factors, que han tingut important rellevància en l'estudi. El primer és la zona on s'ha realitzat l'extracció de les mostres, la conca central del llac Baikal, ja que és una zona caracteritzada per tenir menys profunditat que altres parts de les conques del Baikal. En un segon terme l'absència de testimonis

de la secció C2 del core VER93-2 st.GC-24, no ha permès la reconstrucció completa del període entre els 12 i 18 Ka BP.

La finalitat d'aquesta exploració en la reconstrucció de temperatures, ha estat poder fer una interpretació dels resultats obtinguts, per així detectar possibles períodes inestables en els últims 40 Ka BP i poder veure si aquests canvis climàtics tenen repercussions sobre les masses d'aigua continental, en aquest cas el llac Baikal. Fita que ha estat assolida demostrant una forta correlació entre els canvis soferts en la LST, provocats per variacions en el sistema climàtic.

Aquesta nova interpretació dels canvis climàtics, podria ser d'utilitat per a l'aplicació en nous estudis sobre possibles escenaris climàtics futurs i a l'hora, per realitzar perfeccions en la utilització de noves *proxies*, en l'estudi de temperatures superficials de llacs, com el TEX<sub>86</sub>.

## **PRESSUPOST**





## 6.PRESSUPOST.

QUANTITAT	CONCEPTE	PREU UNITAT	SUBTOTAL
	<b>Despeses Directes</b>		
	<b>Anàlisi</b>		
70	Procés analític del tractament de les mostres al laboratori d'Esfera Ambiental	3,20€	224 €
70	Anàlisi quantitatiu de les mostres	7,15€	525€
<b>Recursos Materials</b>			
5	Impressió	3 €	15€
5	Enquadernació	12 €	60€
<b>Recursos Humans</b>			
9	Mesos treballats (sou becari)	963 €	8667€
	<b>Despeses Indirectes</b>		
1500 Km	Desplaçaments amb consum de 6 litres/100 Km	1,15€/litre	103,5€
		<b>TOTAL</b>	<b>9594,5 €</b>



# **PROGRAMACIÓ**



## 7.PROGRAMACIÓ

### 7.1- Programació de la preparació de mostres i anàlisi en el laboratori.

Les següents taules mostren la programació en format de calendari, per mensualitats. Els dies senyalitzat en gris, són dies en que no s'ha pogut realitzar feina relacionada amb el projecte.

Desembre 2007				
Dilluns	Dimarts	Dimecres	Dijous	Divendres
10	11	12 Reunió amb Toni Rosell	13	14 Reunió amb Marina Escala i Susanne Fietz

Gener 2008				
Dilluns	Dimarts	Dimecres	Dijous	Divendres
7	8 Reunió Marina Escala i Susanne Fietz	9	10	11
14	15	16 1era extracció prova	17 1era extracció prova	18 1era extracció prova

Febrer 2008				
Dilluns	Dimarts	Dimecres	Dijous	Divendres
	19	20	21	22
25	26 1era preparació mostres	27 1era preparació mostres	28 1era preparació mostres	29
Març 2008				
Dilluns	Dimarts	Dimecres	Dijous	Divendres
3	4  Lectura Informativa sobre la sona d'estudi i metodologia en el procés d'anàlisi	5	6  Lectura Informativa sobre la sona d'estudi i metodologia en el procés d'anàlisi	7  Lectura Informativa sobre la sona d'estudi i metodologia en el procés d'anàlisi
10	11  Lectura Informativa sobre la sona d'estudi i metodologia en el procés d'anàlisi	12	13  Lectura Informativa sobre la sona d'estudi i metodologia en el procés d'anàlisi	14
24	25  Preparació Zona extracció prova	26	27  Zona extracció prova	28  Zona extracció prova

Abril 2008				
Dilluns	Dimarts	Dimecres	Dijous	Divendres
	1 Zona extracció prova	2	3 Evaporació i columnació prova	4 Evaporació i columnació prova
7	8 Redissolució i filtració	9	10 Redissolució i filtració	11 Preparació mostres core VER93-2 st.GC-24
14	15 Preparació mostres core VER93-2 st.GC-24	16	17 Preparació extracció 1 (E1) mostres Baikal	18 E1
21	22 Evaporació E1	23	24 Columnació E1	25 Columnació E1
28	29 Evaporació E1 i redissolució	30		

Maig 2008				
Dilluns	Dimarts	Dimecres	Dijous	Divendres
			1 Filtració E1	2 Preparació mostres E2
5	6 Extracció E2	7	8 Evaporació E2	9 Columnació E2
12	13 Columnació E2	14	15 Columnació E2	16 Columnació E2
19	20 Evaporació i redissolució	21	22 Evaporació i redissolució	23
26	27 Preparació mostres E3	28	29	30



Setembre 2008				
Dilluns	Dimarts	Dimecres	Dijous	Divendres
15	16 E3	17	18 Evaporació E3	19
22	23 Columnació E3	24	25 Columnació E3	26
29	30 Columnació E3			
Octubre 2008				
Dilluns	Dimarts	Dimecres	Dijous	Divendres
		1	2 Evaporació i redissolució E3	3
6	7 Evaporació i redissolució E3	8	9 Evaporació i redissolució E3	10
13	14 Preparació mostres E4	15	16 E4	17
20	21 Evaporació E4	22	23 Columnació E4	24
27	28 Columnació E4	29	30 Columnació E4	31 Columnació E4

Novembre 2008				
Dilluns	Dimarts	Dimecres	Dijous	Divendres
3	4 Evaporació i redissolució E4	5	6 Evaporació i redissolució E4	7 Evaporació i redissolució E4
10	11 Preparació mostres E5	12	13 E5	14 Evaporació E5
17	18 Columnació E5	19	20 Columnació E5	21 Columnació E5
24	25 Evaporació i redissolució E5	26	27 Evaporació i redissolució E5	28 Evaporació i redissolució E5

Desembre 2008				
Dilluns	Dimarts	Dimecres	Dijous	Divendres
1	2	3	4	5 Injecció i integració
8	9 Injecció i integració	10	11 Injecció i integració	12 Injecció i integració
15	16 Injecció i integració	17	18 Injecció i integració	19 Injecció i integració
22	23 Començament de la redacció del projecte.	24	25	26

## **7.2- Programació de la redacció del projecte i el tractament de resultats.**

Des del dia 22 de desembre de 2008, fins avui dia 17 de març de 2009 s'ha dut a terme la redacció d'aquest projecte. La programació de la redacció i tractament de resultats no ha estat inclosa en format de calendari degut a que ha estat compaginada amb altres tasques alienes al projecte, fent que el procés de redacció hagi estat més irregular.



# ANNEXES



1.Tables amb els valors obtinguts de TEX<sub>86</sub> i BIT.

Mostra	TEX86	BIT	1302,3	1300,3	1298,3	1296,3	1292,3	1292.3reg	1050,1	1048,1
Nereo E1.1B	0,578	0,251	26037	1834	1379	1130	31961	0	7026	2379
Nereo E1.2B	0,605	0,893	2134153	356852	384195	91644	840491	69602	2545808	284263
Nereo E1.3B	0,239	0,382	12465635	3082434	769008	198100	9779446	0	3895843	1307749
Nereo E1.4B	0,287	0,435	3716610	871806	303199	48498	3446844	0	1777003	345385
Nereo E1.5B	0,314	0,490	24826156	8096174	3094756	615516	22207106	0	13008061	1805905
Nereo E1.6B	0,323	0,435	25464492	7875068	3094756	658196	25310384	0	11545994	1971244
Nereo E1.7B	0,293	0,406	28588315	9272244	3094756	752679	28451202	0	11958777	1733388
Nereo E1.8B	0,314	0,436	28848128	9497022	3570243	783795	29345873	0	13889573	2188780
Nereo E1.9B	0,317	0,496	35060515	11690633	4386012	1052445	32710318	0	20185776	2452668
Nereo E1.10B	0,304	0,389	18425274	5735101	2063091	445685	17584475	0	8322697	1366595
Nereo E1.11B	0,276	0,500	24687623	8655478	3299480	0	22061359	0	13454741	2199311
Nereo E1.12B	0,359	0,552	25874694	8358437	3714109	960642	25146386	0	18932049	2963611
Nereo E1.13B	0,354	0,579	29033337	9291076	4092005	990924	25259382	0	21088195	3151140
Nereo E1.14B	0,355	0,618	19314074	6884747	3124817	671029	17199953	0	17974211	2911556
Nereo E2.1B	0,289	0,419	323302	90844	34240	2661	296800	0	135473	16937
Nereo E2.2B	0,548	0,903	3904462	705622	708230	145782	1432944	0	4658395	514042
Nereo E2.3B	0,318	0,519	30170714	8668307	3279456	760349	24743226	0	16648275	2711027
Nereo E2.4B	0,343	0,631	18789479	4546896	1989655	387087	10558674	0	11530753	1844302
Nereo E2.5B	0,373	0,591	15525421	4707652	2314712	488652	12631561	0	11287483	1760797
Nereo E2.6B	0,534	0,737	7769538	1397396	636640	177394	5018608	789516	8477773	1484122
Nereo E2.7B	0,358	0,593	15663835	3211125	1415404	377488	12300915	0	10846185	2059154
Nereo E2.8B	0,345	0,699	6973526	1142497	472857	127737	4175306	0	5911869	836468
Nereo E2.9B	0,340	0,726	4387982	1039823	421188	114427	3115925	0	5019934	843558
Nereo E2.10B	0,405	0,661	7764900	1875304	974708	300692	6732181	0	7936348	1154967
Nereo E2.11B	0,393	0,597	7426902	4019397	2028963	570846	11723613	0	9863729	1411670
Nereo E2.12B	0,053	0,282	186562142	56006382	3241	3146306	180833817	0	48932571	8581569
Nereo E2.13B	0,291	0,261	241384435	76747472	26458300	5002562	241403435	0	59297376	9539397
Nereo E2.14B	0,322	0,566	5584455	7566769	2979574	618641	18436884	0	14750584	2160743
Nereo E3.1B	0,294	0,556	101487	39404	14103	2339	129840	0	94780	8996
Nereo E3.2B	0,577	0,925	2225957	758305	821474	211398	1184033	0	4480283	592962
Nereo E3.3B	0,306	0,500	6911603	4453745	1643560	322442	17949861	0	11204211	1249529
Nereo E3.4B	0,326	0,394	15066576	8900036	3593771	712864	41216563	0	16692994	1399082

Mostra	1046,1	1036,1	1034,1	1032,1	1022,1	1020,1	1018,1
Nereo E1.1B	495	2722	397	1176	970	1488	1391
Nereo E1.2B	338575	2959992	1268970	373246	1506865	834111	162077
Nereo E1.3B	525163	1511687	477012	160483	626985	120658	105195
Nereo E1.4B	155536	627922	146069	52075	244960	69872	0
Nereo E1.5B	658074	5561683	3496388	820904	2746497	993699	678463
Nereo E1.6B	667400	5337706	3410953	807974	2584818	904640	633347
Nereo E1.7B	650198	5182310	3188821	746459	2341134	862789	580879
Nereo E1.8B	943231	5816487	3640670	856311	2947425	1028313	869876
Nereo E1.9B	1115540	8127340	4375369	1151464	3819627	1437420	1125964
Nereo E1.10B	616313	2854985	1943582	471534	0	478378	363209
Nereo E1.11B	1041355	5752698	3287790	785050	2891650	879316	626840
Nereo E1.12B	1503306	8419423	4061108	779447	3652961	1193181	593721
Nereo E1.13B	1643251	9406673	4639968	923454	4242100	1324680	790864
Nereo E1.14B	1543742	6677948	3413891	642040	3192754	931726	395735
Nereo E2.1B	5524	53582	25963	8226	25120	6232	2605
Nereo E2.2B	585577	5893712	2232358	572046	2825059	1429650	378160
Nereo E2.3B	1322323	6825426	3361447	776661	3177582	939410	708070
Nereo E2.4B	920245	4352872	2638927	787971	2144813	632439	557142
Nereo E2.5B	907600	4538528	2460638	627875	2409322	667988	466593
Nereo E2.6B	921032	3751162	2085259	555314	1836791	758558	361859
Nereo E2.7B	966452	4742804	2310926	609008	2342378	726499	383907
Nereo E2.8B	546758	2571670	1485501	388198	1219173	639665	237195
Nereo E2.9B	453051	2288376	1343068	291888	940625	487383	234158
Nereo E2.10B	589520	3768432	2170528	472028	1446455	671177	307636
Nereo E2.11B	541225	4729499	1925506	366073	2737979	618599	308847
Nereo E2.12B	5366091	15636500	8769795	3244844	6476983	1915313	2571997
Nereo E2.13B	4311269	18103199	12771514	3686019	7937651	2591631	2505039
Nereo E2.14B	943608	5978909	2883789	685427	3270646	982886	622508
Nereo E3.1B	4335	42629	15411	3193	25398	2445	1432
Nereo E3.2B	688127	6951255	2584721	245090	3078092	1474169	358656
Nereo E3.3B	456265	4688094	1513955	481156	2031198	625389	502223
Nereo E3.4B	582262	6711180	2739690	643657	3366376	974867	712236



Mostra	TEX86	BIT	1302.3	1300.3	1298.3	1296.3	1292.3	1292.3reg	1050.1	1048.1
Nereo E3.5B	0,318	0,399	10017159	6124383	2324735	524617	27222798	0	11290475	988587
Nereo E3.6B	0,317	0,503	10037202	4804366	1830966	403967	19360955	0	11701939	490194
Nereo E3.7B	0,339	0,433	18497706	12131218	4177201	2045534	44565908	0	21277315	1725423
Nereo E3.8B	0,302	0,423	16223450	10216004	3552112	877334	37720775	0	17161256	1319710
Nereo E3.9B	0,310	0,444	8262889	6216172	2307201	483836	25002084	0	11637055	984409
Nereo E3.10B	0,274	0,604	4969531	4832245	1632467	186760	14410371	0	13398297	1924219
Nereo E3.11B	0,348	0,682	4880362	5663450	2588009	435173	10781169	0	13861375	1665486
Nereo E3.12B	0,311	0,610	6387203	4540882	1771331	281159	10840754	0	10641460	1206947
Nereo E3.13B	0,312	0,459	10157150	2431225	932296	170683	7060333	0	4030061	700533
Nereo E3.14B	0,359	0,603	7517965	5366313	2485005	520094	14698360	0	14350613	1621918
Nereo E4.1B	0,310	0,555	129052	100989	36078	9338	278095	0	214548	3979
Nereo E4.2B	0,459	0,909	1595056	1181088	866013	134963	1673688	0	5719747	716518
Nereo E4.3B	0,403	0,501	9423791	5346941	3020933	594804	29744110	0	18412694	1526225
Nereo E4.4B	0,405	0,357	14939451	5846933	3270118	709766	35882723	0	11896722	1093309
Nereo E4.5B	0,389	0,455	7321803	3714231	1562949	805521	18011885	0	12574565	1045833
Nereo E4.6B	0,426	0,488	19859990	8287862	5182459	962086	50159874	0	28869778	2789424
Nereo E4.7B	0,399	0,458	24131851	11152418	5935448	1480158	59640185	0	31999361	3760020
Nereo E4.8B	0,481	0,598	18430218	7178860	5720863	937589	37994334	0	32713933	5499170
Nereo E4.9B	0,368	0,523	7088166	8030848	3686219	990661	33641418	0	20673980	3405533
Nereo E4.10B	0,307	0,596	8571039	5025872	1794467	433125	18652774	0	15904497	3471234
Nereo E4.11B	0,403	0,537	7929503	5992663	3473779	584251	22996842	0	14377943	2100005
Nereo E4.12B	0,346	0,563	20046348	10658895	4124841	1515655	45394869	0	33426194	3951679
Nereo E4.13B	0,294	0,501	100902787	25757306	9361998	1344788	72439963	0	46493277	8042356
Nereo E4.14B	0,464	0,563	15113045	9938152	6861195	1739094	39928384	0	28111019	1589784
Nereo E5.1B	0,325	0,516	146701	85130	33749	7176	445651	0	263275	8460
Nereo E5.2B	0,440	0,909	2769221	1423212	830293	289792	2716612	0	8787431	1053903
Nereo E5.3B	0,313	0,584	6805782	4462907	1251338	782157	17721495	0	13375323	1891156
Nereo E5.4B	0,318	0,583	2531759	1716619	690206	108400	7372144	0	5586082	709091
Nereo E5.5B	0,469	0,651	4326742	4885155	3662553	645436	18757898	0	19004424	1816104
Nereo E5.6B	0,319	0,326	422878966	154386547	59702258	12701697	389998023	0	135456056	11987170
Nereo E5.7B	0,281	0,512	6175018	3556376	1230011	161193	16187040	0	9542885	1328536
Nereo E5.8B	0,332	0,523	2150608	1240110	445361	171228	6059187	0	3741231	627505
Nereo E5.9B	0,313	0,562	1979850	1938884	677448	206935	8613523	0	6039451	822398

<b>Mostra</b>	<b>1046,1</b>	<b>1036,1</b>	<b>1034,1</b>	<b>1032,1</b>	<b>1022,1</b>	<b>1020,1</b>	<b>1018,1</b>
<b>Nereo E5.10B</b>	482709	4764412	2294377	799916	2444009	670791	777565
<b>Nereo E5.11B</b>	472307	4273366	2056802	639735	2253228	720759	613561
<b>Nereo E5.12B</b>	463254	2280173	983406	98056	1126918	293273	91123
<b>Nereo E5.13B</b>	398669	2099795	857574	175811	955824	233484	110725
<b>Nereo E5.14B</b>	6786154	1210182	507268	78998	550103	181907	27205
<b>MOSTRA BANYOLES</b>							
<b>Nereo E1.2B</b>	338575,417	2959991,72	1268970,46	373245,649	1506865,29	834110,875	162076,834
<b>Nereo E2.2B</b>	585577,072	5893711,54	2232357,61	572046,476	2825059,32	1429650,03	378159,717
<b>Nereo E3.2B</b>	688127,144	6951254,86	2584720,97	245089,937	3078092	1474169,31	358655,785
<b>Nereo E4.2B</b>	1006194,04	7168770,26	2889774,25	278202,091	3800931,49	1616638,36	430353,921
<b>Nereo E5.2B</b>	1474794,37	12012438,2	2563416,79	739181,482	6175110,75	2548646,23	642317,767

2. Taula amb les mostres endreçades per ecat i relacionades amb els seus valors de  $1 \leq x_{86}$ , LST i MAAT.

	cm	TEX86	LST	MAAT	Ka
3E3B	7	0,306	3,3084	-3,125	0,700
3E4B	10	0,326	4,4762	-1,856	1,024
3E5B	18	0,3175	3,9718	-1,861	1,886
4E3B	27	0,4034	9,0248	-2,164	2,748
4E4B	39	0,4050	9,1178	-6,149	3,516
4E5B	41	0,3894	8,1987	3,499	3,699
3E6B	49	0,3175	3,9702	-1,444	4,163
4E6B	60	0,4257	10,3380	-2,739	4,891
4E7B	62	0,3994	8,7868	-2,656	5,024
3E7B	78	0,3390	5,2377	-2,360	5,784
3E8B	82	0,3024	3,0850	-1,798	5,975
3E9B	84	0,3099	3,5216	-1,440	6,044
4E8B	2	0,4812	13,5997	-1,248	11,753
4E9B	4	0,3680	6,9432	-1,010	11,822
4E10B	6	0,3071	3,3593	-1,916	11,891
4E11B	8	0,4026	8,9746	-0,449	11,960
4E12B	11	0,3461	5,6503	-0,898	12,063
4E13B	14	0,2936	2,5662	-1,026	12,166
5E3B	17	0,3130	3,7070	-0,261	12,270
4E14B	20	0,4639	12,5833	-0,131	12,373
5E4B	23	0,3175	3,9711	3,767	12,476
5E5B	26	0,4686	12,8593	-0,466	12,580
5E6B	28	0,3193	4,0738	-3,457	12,648
5E7B	30	0,2812	1,8346	0,390	12,700
5E8B	33	0,3321	4,8287	1,260	12,989
5E9B	36	0,3132	3,7205	1,223	13,236
5E10B	38	0,2933	2,5464	-0,231	13,401
5E11B	40	0,2725	1,3236	0,181	13,566
1E3B	42	0,2388	-0,6577	-6,015	13,731
1E4B	44	0,2875	2,2030	-6,812	13,896
1E5B	47	0,3143	3,7799	-0,423	14,143
1E6B	50	0,3228	4,2795	-0,412	14,390
1E7B	52	0,2933	2,5445	-1,014	14,555
1E8B	54	0,3143	3,7851	-0,369	14,720
1E9B	56	0,3175	3,9705	-1,041	14,885
1E10B	59	0,3043	3,1953	-4,205	15,133
1E11B	62	0,2760	1,5290	-1,217	15,380
1E12B	64	0,3587	6,3930	-2,403	15,545
1E13B	66	0,3536	6,0953	-2,063	15,710
1E14B	69	0,3554	6,1998	-2,879	15,916
2E3B	73	0,3179	3,9936	-2,281	16,287
2E4B	76	0,3433	5,4870	-1,720	16,534
2E5B	79	0,3732	7,2490	-1,540	16,740
5E12B	82	0,3681	6,9466	-2,742	17,112
5E13B	85	0,3269	4,5228	-3,692	17,276
5E14B	87	0,4005	8,8551	-6,641	17,441
4C6B	5	0,4257	10,3380	-2,739	22,471
4C7B	7	0,3994	8,7868	-2,656	22,636
4C8B	30	0,4812	13,5997	-1,248	24,615

	cm	TEX86	LST	MAAT	Ka
4C9B	32	0,3680	6,9432	-1,010	24,780
4C10B	55	0,3071	3,3593	-1,916	26,594
4C11B	57	0,4026	8,9746	-0,449	26,759
4C12B	70	0,3461	5,6503	-0,898	27,831
4C13B	72	0,2936	2,5662	-1,026	27,996
4C14B	85	0,4639	12,5833	-0,131	29,151
3C10B	88	0,2735	1,3828	-1,348	29,316
3C11B	115	0,3480	5,7663	-1,868	31,542
3C12B	117	0,3113	3,6056	-2,973	31,707
3C13B	135	0,3121	3,6522	-6,526	33,191
3C14B	137	0,3590	6,4101	-3,480	33,356

3. Taula amb els valors de l'índex CBT/MBT i valors del MAAT corresponents a cada índex.

	<b>CBT</b>	<b>MBT</b>	<b>MAAT</b>
<b>Nereo E1.1B</b>	0,29202091	0,2254168	2,44044473
<b>Nereo E1.2B</b>	0,32714598	0,28550712	5,11654127
<b>Nereo E1.3B</b>	0,55368273	0,1052394	-6,01496348
<b>Nereo E1.4B</b>	0,60662043	0,09919524	-6,81213906
<b>Nereo E1.5B</b>	0,26725108	0,16351367	-0,42311394
<b>Nereo E1.6B</b>	0,2638231	0,16309042	-0,4122249
<b>Nereo E1.7B</b>	0,26878905	0,15197799	-1,01427836
<b>Nereo E1.8B</b>	0,27347569	0,16575702	-0,36914687
<b>Nereo E1.9B</b>	0,31287314	0,15968889	-1,04091952
<b>Nereo E1.10B</b>	0,07143698	0,05126222	-4,20482473
<b>Nereo E1.11B</b>	0,31689763	0,15691262	-1,21736158
<b>Nereo E1.12B</b>	0,36127911	0,14149416	-2,40325155
<b>Nereo E1.13B</b>	0,35950881	0,14796151	-2,06333178
<b>Nereo E1.14B</b>	0,35629657	0,13105547	-2,8785992
<b>Nereo E2.1B</b>	0,38820922	0,13340232	-3,05964043
<b>Nereo E2.2B</b>	0,37673602	0,28485528	4,62028223
<b>Nereo E2.3B</b>	0,36657567	0,14492882	-2,28104157
<b>Nereo E2.4B</b>	0,29802936	0,14332447	-1,72035101
<b>Nereo E2.5B</b>	0,3464967	0,15599881	-1,5398038
<b>Nereo E2.6B</b>	0,29335105	0,16076082	-0,80479136
<b>Nereo E2.7B</b>	0,36784544	0,15247486	-1,91561166
<b>Nereo E2.8B</b>	0,25134306	0,16612343	-0,14388604
<b>Nereo E2.9B</b>	0,24651004	0,15163787	-0,82297556
<b>Nereo E2.10B</b>	0,26366583	0,14207249	-1,46165085
<b>Nereo E2.11B</b>	0,46763886	0,18544891	-1,1999778
<b>Nereo E2.12B</b>	0,31587824	0,11539092	-3,28391545
<b>Nereo E2.13B</b>	0,22917503	0,11554691	-2,46544077
<b>Nereo E2.14B</b>	0,37878324	0,16809028	-1,23710923
<b>Nereo E3.1B</b>	0,58090144	0,16900205	-3,08132582
<b>Nereo E3.2B</b>	0,39286534	0,28263844	4,35863096
<b>Nereo E3.3B</b>	0,4970428	0,1524462	-3,12504021
<b>Nereo E3.4B</b>	0,43344816	0,16592739	-1,85637073
<b>Nereo E3.5B</b>	0,40714295	0,16090855	-1,86135931
<b>Nereo E3.6B</b>	0,44866106	0,17701957	-1,44400248
<b>Nereo E3.7B</b>	0,43760811	0,15663578	-2,35984674
<b>Nereo E3.8B</b>	0,46148211	0,17232957	-1,79837933
<b>Nereo E3.9B</b>	0,48752722	0,18436365	-1,44019722
<b>Nereo E3.10B</b>	0,32109834	0,1550908	-1,34772924
<b>Nereo E3.11B</b>	0,40634725	0,16062127	-1,86828332
<b>Nereo E3.12B</b>	0,42125108	0,14130816	-2,97328962
<b>Nereo E3.13B</b>	0,61161885	0,1058432	-6,52647651
<b>Nereo E3.14B</b>	0,43047146	0,13289089	-3,48036385
<b>Nereo E4.1B</b>	1,1338232	0,15846315	-8,77808932
<b>Nereo E4.2B</b>	0,38636387	0,29495941	5,03546853
<b>Nereo E4.3B</b>	0,41352669	0,156058	-2,16357474
<b>Nereo E4.4B</b>	1,02251036	0,19022298	-6,14932277
<b>Nereo E4.5B</b>	0,48516492	0,28270407	3,4989114
<b>Nereo E4.6B</b>	0,48767121	0,15841102	-2,73917502
<b>Nereo E4.7B</b>	0,45608631	0,15417573	-2,65562026
<b>Nereo E4.8B</b>	0,42485564	0,17648163	-1,24831852

	CBT	MBT	MAAT
Nereo E4.9B	0,4250825	0,18129027	-1,01000777
Nereo E4.10B	0,40123761	0,15871481	-1,91583092
Nereo E4.11B	0,40728144	0,18918627	-0,448768
Nereo E4.12B	0,39907754	0,17867362	-0,89769418
Nereo E4.13B	0,34027846	0,16510937	-1,0261351
Nereo E4.14B	0,4019966	0,19455862	-0,13073746
Nereo E5.1B	0,44690022	0,15758438	-2,39929833
Nereo E5.2B	0,55117798	0,3140646	4,44971569
Nereo E5.3B	0,43345677	0,19784614	-0,26051402
Nereo E5.4B	-0,62867512	0,07977569	3,76689686
Nereo E5.5B	0,39419331	0,18639756	-0,46582947
Nereo E5.6B	0,39150432	0,1260769	-3,4567202
Nereo E5.7B	0,37457675	0,1998529	0,39035226
Nereo E5.8B	0,32406013	0,20780688	1,26038203
Nereo E5.9B	0,40055701	0,22136584	1,22308374
Nereo E5.10B	0,38579085	0,18952892	-0,23069854
Nereo E5.11B	0,37102294	0,19499774	0,18082238
Nereo E5.12B	0,42630205	0,14687445	-2,74220141
Nereo E5.13B	0,44725108	0,13179084	-3,69225548
Nereo E5.14B	0,40725336	0,06534152	-6,64074314
Nereo E1.2B	0,32714598	0,28550712	5,11654127
Nereo E2.2B	0,37673602	0,28485528	4,62028223
Nereo E3.2B	0,39286534	0,28263844	4,35863096
Nereo E4.2B	0,38636387	0,29495941	5,03546853
Nereo E5.2B	0,55117798	0,3140646	4,44971569

Mostra	TEX86	BIT	1302,3	1300,3	1298,3	1296,3	1292,3	1292.3reg	1050,1
Nereo PC8-5(QC)	0,628	0,026	23711505	6144984	6295298	1061073	47998989	3032990	760964
Nereo PC8-5(QC)	0,610	0,024	23197345	6742785	6341949	1105165	50600738	3087008	715350
Nereo PC8-5(QC)	0,626	0,026	23643096	6042404	5967112	1079970	49240617	3053272	788085
1048,1	1046,1	1036,1	1034,1	1032,1	1022,1	1020,1	1018,1		
40815	0	331975	98597	34047	164990	36332	24816		
32058	0	358173	129548	30699	188784	46362	34062		
44472	0	326357	102880	36038	186119	51224	28045		
PROMIG		0,621							
DESV. ESTAND.		0,010							
E.2B	PROMIG	0,526							
	DESV. EST.	0,07253277							
E.2B	PROMIG	0,908							
BIT	DESV. EST.	0,01143124							

REPRODUCTIBILITAT

PRECISIÓ

5. Taula amb els càlculs del LOD i el LOQ





## **BIBLIOGRAFIA**

Bradley, R.S. 1999. Paleoclimatology. Reconstructing Climates of the Quaternary. Harcourt Academic Press.

Bolgrien D.W., Granin N.G., Levin L. Surface temperature dynamics of Lake Baikal observed from AVHRR images. // Photogrammetric Engineering & Remote Sensing; 1995; 61(2): 211-216.

B.Alley. The Two-Mile Time Machine. Ice cores, abrupt climate change, and our future. Princeton University Press, New Jersey, 2000.

Charlet, F., Fagel, N., De Batist, M., Hauregard, F., Minnebo, B., Meischner, D., 2005. Sedimentary dynamics on isolated highs in Lake Baikal: evidence from detailed high-resolution geophysical data and sediment cores. Global and Planetary Change 46(1-4), 125.

Colman, S.M., Peck, J.A., Karabanov, E.B., Carter, S.J., Bradbury, J.P., King, J.W., Williams, D.F., 1995. Continental Climate Response To Orbital Forcing From Biogenic Silica Records In Lake Baikal. Nature 378(6559), 769-771.

Colman S.M., Carter S.J., Peck J.A., King J.W., Karabanov E.B., Williams D.F. The last 250 000 years of continental climate and diatom productivity at Lake Baikal, Siberia [submitted for publication]. // GSA Meetings: abstract; New Orleans; 1995

Colman, John A. Peck, Josephine Hatton, Eugene B. Karabanov & John W. King. Biogenic silica records from the BDP93 drill site and adjacent areas of the Selenga Delta, Lake Baikal, Siberia. Journal of Paleolimnology, 1999.

DeLong, E.F., King, L.L., Massana, R., Cittone, H., Murray, A., Schleper, C. i Wakeham, S.G., 1998. Dibiphytanyl ether lipids in nonthermophilic crenarchaeotes. Applied And Environmental Microbiology 64(3), 1133-1138.

Escala, M., Rosell-Melé, A., Masqué, P. (2006) Rapid screening of glycerol dialkyl glycerol tetraethers in continental Eurasia samples using HPLC/APCI-ion trap mass spectrometry

Escala, M., Oberhanhansli, H., Sturm, M., Rosell-Melé, A. (2006) Flux of glycerol tetraethers in the water column and sediments of lake Baikal.

Hopmans, E.C., Weijers, J.W.H., Schefuss, E., Herfort, L., Damste, J.S.S. i Schouten, S., 2004. A novel proxy for terrestrial organic matter in sediments based on branched and isoprenoid tetraether lipids. *Earth And Planetary Science Letters* 224(1-2), 107-116.

Karabanov, E.B., Prokopenko, A.A., Williams, D.F., Colman, S.M., 1998. Evidence from Lake Baikal for Siberian glaciation during oxygen-isotope substage 5d. *Quaternary Research* 50(1), 46-55.

Karabanov, E.B., Prokopenko, A.A., Williams, D.F., Khursevich, G.K., 2000. A new record of Holocene climate change from the bottom sediments of Lake Baikal. *Palaeogeography Palaeoclimatology Palaeoecology* 156(3-4), 211-224.

Karabanov E.B., Prokopenko A.A., Williams D.F., Colman S.M. Evidence from Lake Baikal for Siberian glaciation during oxygen-isotope substage 5d. // *Quater.Res.*; 1998; 50.

Kozhova, L.R Izmesh'eva. Lake Baikal, evolution and Biodiversity.1998 Williams, D.F., Peck, J., Karabanov, E.B., Prokopenko, A.A., Kravchinsky, V., King, J., Kuzmin, M.I., 1997. Lake Baikal record of continental climate response to orbital insolation during the past 5 million years. *Science* 278(5340), 1114-1117.

Lowe, J., Walker H. Reconstructing quaternary environments / Prentice Hall, cop. 1997 Descripció XXII, 446 p. : il.; 25 cm

Llebot Raglati, Josep Enric. El cambio climático. Editorial Rubes, Barcelona 1998. 160p: 23 cm

Prokopenko, A.A., Karabanov, E.B., Williams, D.F., Kuzmin, M.I., Khursevich, G.K., Gvozdkov, A.A., 2001a. The detailed record of climatic events during the past 75,000 yrs BP from the Lake Baikal drill core BDP-93-2. *Quaternary International* 80-1, 59-68.

Powers, L.A., Werne, J.P., Johnson, T.C., Hopmans, E.C., Damste, J.S.S., Schouten, S., 2004. Crenarchaeotal membrane lipids in lake sediments: A new 180 paleotemperature proxy for continental paleoclimate reconstruction? *Geology* 32(7), 613-616.

Schouten, S., Hopmans, E.C., Schefuss, E. i Damste, J.S.S., 2002. Distributional variations in marine crenarchaeotal membrane lipids: a new tool for reconstructing ancient sea water temperatures? *Earth and Planetary Science Letters* 204(1-2), 265-274

Sachs, Schneider, Eglinton, Freeman. Alkenones as paleoclimatologic proxies. Geochemical Society, 2000

Wefer, G., Berger, W.H., Bijma, J. i Fischer, G., 1999. Clues to ocean history: a brief overview of *proxies*. Use of *proxies* in paleoceanography: examples from the South Atlantic.

Williams, M., Dunkerley, D., De Decker, P., Kershaw, P., Chapell, J., Quaternary environments / London : Arnold, 1998 , 329

Weijers, J.W.H., Schouten, S., van den Donker, J.C., Hopmans, E.C. i Sinninghe-Damsté, J.S., 2007. Environmental controls on bacterial tetraether membrane lipid distribution in soils. *Geochimica et Cosmochimica Acta* 71 703:713.